SERIE : B
N° d'Ordre : 130
N° de Série : 74

THESE

PRESENTEE

DEVANT L'UNIVERSITE DE RENNES
U.E.R. de Structure et Propriétés de la Matière

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel ROUSSEL

Agrégé de l'Université

ETUDE DES REACTIONS PRODUITES PAR LE PASSAGE D'IONS HYDROCARBONES A TRAVERS DES CIBLES GAZEUSES DANS LA GAMME D'ENERGIE 40-140keV

Soutenue le 18 Mars 1971, devant la Commission d'Examen

M. le Recteur H. LE MOAL — Président

MM. J. GUIDINI
M.A. NUSIMOVICI
F.P.G. VALCKX
J. DURUP
M. BARAT
— Examinateurs

SERIE : B
N° d'Ordre : 130
N° de Série : 74

THESE

PRESENTEE

DEVANT L'UNIVERSITE DE RENNES
U.E.R. de Structure et Propriétés de la Matière

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel ROUSSEL

Agrégé de l'Université

ETUDE DES REACTIONS PRODUITES PAR LE PASSAGE D'IONS HYDROCARBONES A TRAVERS DES CIBLES GAZEUSES DANS LA GAMME D'ENERGIE 40-140keV

Soutenue le 18 Mars 1971, devant la Commission d'Examen

M. le Recteur H. LE MOAL — Président

MM. J. GUIDINI
M.A. NUSIMOVICI
F.P.G. VALCKX
J. DURUP
M. BARAT
— Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE RENNES

U.E.R. issues de la FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.

Professeurs Honoraires

M. ANTOINE L.
M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. POISSON R.
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON-LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECQ A.

Mathématiques

Professeurs

Melle CHARPENTIER M.
M. GUERINDON J.
M. METIVIER M.
M. GIORGIUTTI I.
M. BRUNEL A.
M. TOUGERON J.C.

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. LEGOUPIL J.
M. HOUDEBINE J.
M. EUVRARD D.
M. LIEUTAUD M.
M. NEDELEC J.C.
M. VERJUS J.P.
M. TRILLING L.

Physique

M. VACHER M.
M. VIGNERON L.
M. LE BOT J.
Mme ROBIN née SALOMOND
M. ROBIN S.
M. LE MONTAGNER S.
M. MEVEL J.Y.
M. MEINNEL J.
M. REGENSTREIF E.
M. BRUN P.
M. LE ROUX E.
M. DUBOST
M. GUIDINI
M. HAEUSLER C.
M. ARQUES P.Y.
M. DECAMPS E.
M. NUSIMOVICI M.A.

Chimie

M. VENE J.
M. LEVAS E.
M. PELTIER D.
M. PRIGENT J.
M. JOUAN P.
M. FOUCAUD A.
M. LANG J.
M. CARRIER R.
M. GUERILLOT C.
M. KERFANTO M.
M. DABARD R.

M. GRANDJEAN D.
M. LUCAS J.
M. DUVAL J.
M. TALLEC A.

Zoologie

M. RICHARD G.
M. MAILLET P.
M. BOISTEL J.
M. RAZET P.
M. FOLLIOT R.
M. ALLEGRET P.
M. MANIEY J.
M. JOLY J.
M. POSTEL (Professeur associé)

M. LEFEUVRE J.C.

Botanique

M. VILLERET S.
M. CLAUSTRES G.
Melle GOAS M.
M. MAGNE F.
Melle GOAS G.

Mme LEMOINE C.

Géologie

M. COGNE J.
Melle DURAND S.
M. PHILIPPOT A.

M. BOILLOT G.
M. HAMEURT J.

Le Conseiller Administratif des Services Universitaires

M. R. BOURDIGUEL

Je tiens à remercier:

Monsieur le Recteur LE MOAL qui m'a fait le grand honneur d'accepter de présider le jury,

Monsieur GUIDINI, Professeur à l'université de RENNES I, qui a dirigé mes travaux,

Monsieur VALCKX, qui m'a prodigué tout au cours de ces recherches son soutien et son aide de tous les instants,

Monsieur DURUP, Professeur à l'Université de PARIS XI - ORSAY, Monsieur BARAT, Maître de Recherches à l'Institut d'Electronique Fondamentale d'ORSAY, Monsieur NUSIMOVICI, Professeur à l'Université de RENNES I, qui ont bien voulu participer au jury.

Que tous trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Les expériences ont été réalisées dans les laboratoires du Département de Physique du Plasma et de la Fusion contrôlée du Commissariat à l'Energie Atomique (Association EURATOM-CEA, Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses). L'attribution d'une bourse par le C.E.A. m'a permis de me consacrer entièrement au travail de recherche et je lui en sais gré.Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur TROCHERIS, chef du Département de Physique du Plasma et de la Fusion contrôlée, et à Monsieur PREVOT, chef du Service du Confinement des Plasmas, qui m'ont accueilli dans leurs laboratoires.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552711_0009

Mes remerciements vont également à tous ceux qui m'ont apporté leur aide et leurs conseils, en particulier :

Messieurs LESUEUR et FROGER qui ont participé aux études de construction mécanique de l'appareil,

Messieurs DESROZIERS, IDMTAL, MORLOT et VERNET qui ont assuré le bon fonctionnement des dispositifs électroniques,

Monsieur de COENE qui m'a apporté son aide technique permanente et efficace.

J'ai côtoyé journellement dans le laboratoire Messieurs DOLINKUE et JULIENNE, et je garde le souvenir des échanges fructueux que j'ai eus avec eux.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont eu la tâche ingrate de revoir la rédaction et d'imprimer le texte.

SOMMAIRE

Première Partie — PARTIE DESCRIPTIVE

Page

Chapitre I - INTRODUCTION 1

I.1 - REACTIONS ENTRE UN ION ET UNE PARTICULE D'UN GAZ 1

I.2 - MESURE DES SECTIONS EFFICACES DE DISSOCIATION ET DE TRANSFERT DE CHARGE 2

I.2.1 - Ions hydrocarbonés 2

I.2.2 - Particules neutres hydrocarbonées 2

I.2.3 - Atomes et molécules d'hydrogène neutres 2

I.2.4 - Notations utilisées 4

I.3 - MESURE DE L'ENERGIE CINETIQUE DES FRAGMENTS 7

I.3.1 - Dissociation de molécules ou ions thermiques 8

I.3.2 - Dissociation d'ions accélérés 8

Chapitre II - DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE 11

II.1 - PRODUCTION ET ANALYSE DES FAISCEAUX D'IONS 11

II.2 - MAINTIEN DU VIDE DANS L'ENCEINTE 11

II.3 - DETECTION 12

Chapitre III - MISE AU POINT DE L'APPAREILLAGE 15

III.1 - ETUDE DES FAISCEAUX SELECTIONNES PAR L'ANALYSEUR MAGNETIQUE . . 15

III.1.1 15

III.1.2 15

III.1.3 15

III.2 - ETUDE DES FAISCEAUX DE DECOMPOSITION 15

III.3 - PROBLEMES LIES A LA DETECTION 17

III.3.1 - Efficacité de détection 17

III.3.2 - Comptage des coïncidences 18

III.3.3 - Sélection d'amplitude des particules neutres légères 18

III.4 - MESURES DE PRESSION 18
III.5 - CHOIX DES CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT DE LA SOURCE 19
III.6 - ANALYSE DES CAUSES D'INCERTITUDE 19
III.6.1 - Particules neutres légères 20
III.6.2 - Particules lourdes 20

Deuxième Partie - RESULTATS DES MESURES

Chapitre IV - MESURE DES SECTIONS EFFICACES DANS TOUT L'ESPACE 25

IV.1 - SECTIONS EFFICACES GLOBALES 25
IV.1.1 25
IV.1.2 25
IV.1.3 26
IV.1.4 26
IV.1.5 27
IV.2 - SECTIONS EFFICACES DE PRODUCTION D'IONS LOURDS 28
IV.2.1 - Position des maxima 28
IV.2.2 - Spectres de décomposition 28
IV.2.3 - Comparaison avec d'autres auteurs 29
IV.2.4 - Insertion des spectres 29
IV.3 - PARTICULES NEUTRES LEGERES 34
IV.3.1 - Mesure globale des coïncidences ions-particules neutres légères 34
IV.3.2 - Détermination du nombre d'atomes d'hydrogène à l'aide des spectres d'énergie 34

Chapitre V - MESURES DE SECTIONS EFFICACES A L'AIDE DE METHODES BASEES SUR L'INTEGRATION DES SECTIONS EFFICACES DIFFERENTIELLES 37

V.1 - MESURE DE SECTIONS EFFICACES DIFFERENTIELLES 37
V.1.1 - Méthode de mesure - Précision 37
V.1.2 - Distribution angulaire des atomes d'hydrogène 38
V.1.3 - Distribution angulaire des molécules H_2 38
V.2 - INTEGRATION DIRECTE DES SECTIONS EFFICACES DIFFERENTIELLES . . . 40
V.3 - DETERMINATION DU NOMBRE DE MOLECULES H_2 A L'AIDE DES SPECTRES D'ENERGIE 41

V.4 - DISCUSSION DES RESULTATS DE V 42
V.4.1 - Synthèse 42
V.4.2 - Interprétation 43

Chapitre VI - MESURE DES SECTIONS EFFICACES D'ECHANGE DE CHARGE DE L'ION C^+ 47

Chapitre VII - CONCLUSION 51

Première Partie

PARTIE DESCRIPTIVE

Chapitre I

INTRODUCTION

I.1 - REACTIONS ENTRE UN ION ET UNE PARTICULE D'UN GAZ.

La nature des produits résultant de la collision entre un ion et un atome ou une molécule d'un gaz dépend de l'énergie de la collision.

Si cette énergie n'est pas beaucoup plus grande que l'énergie d'interaction des électrons périphériques, soit 1 à 10 eV, des réactions d'addition ou de substitution sont possibles et on a affaire à des réactions chimiques classiques.

Si, comme dans le travail qui fait l'objet de cette thèse, l'énergie de collision est de l'ordre de 100 keV, le transfert d'atomes est impossible et il ne se produit que des transferts d'électrons ou des modifications internes des réactants, pouvant se manifester par l'excitation, l'ionisation ou la dissociation de ceux-ci.

L'étude complète d'une réaction implique la détection de tous les produits, y compris les photons qui peuvent éventuellement apparaître.

L'utilisation de techniques de comptage individuel de particules, bien connues en physique nucléaire mais dont l'application à la physique moléculaire, liée à la possibilité de détecter des particules d'énergie relativement faible, est plus délicate, permet une étude partielle de ces réactions. Les expérimentateurs ont choisi de détecter différents couples de particules dont quelques exemples sont fournis par les publications [1] à [4].

Des applications possibles pour la formation de faisceaux d'atomes d'hydrogène à des énergies autour de 10 keV nous ont amenés à étudier la dissociation collisionnelle des ions CH_n^+ ($1 \leqslant n \leqslant 4$) dans le domaine d'énergie de 40 à 140 keV sur des gaz H_2, D_2, N_2, He, Ne, Ar.

Un grand nombre de sections efficaces de dissociation sont mesurées et une évaluation de l'énergie mise en jeu est effectuée. La section efficace d'échange de charge de l'ion C^+ a été également mesurée.

L'état de la cible après la collision n'a pas été étudié.

I.2 - MESURE DES SECTIONS EFFICACES DE DISSOCIATION ET DE TRANSFERT DE CHARGE.

Peu de travaux ont été consacrés à l'étude des sections efficaces de dissociation des ions hydrocarbonés. Aucun auteur ne mesure la production de particules neutres. La plupart utilisent une valeur unique pour l'énergie des ions, fixée selon les cas entre 1 et 3 keV [5 à 10]. L'étude la plus complète est celle de Kupriyanov et Perov qui ont déterminé, par une méthode classique de mesures d'intensité, des valeurs de sections efficaces de dissociation dans une large gamme d'énergie : 3 à 90 keV [11] et 3 à 40 keV [12].

En utilisant des techniques de comptage, nous avons mesuré les sections efficaces suivantes :

I.2.1 - *SECTIONS EFFICACES DE PRODUCTION D'IONS HYDROCARBONES.*

Ces mesures diffèrent de celles de [11] par le système de détection, la gamme d'énergie et la plus grande variété des cibles.

I.2.2 - *SECTIONS EFFICACES DE PRODUCTION DE PARTICULES NEUTRES HYDROCARBONEES*

La résolution en énergie du détecteur, suffisante pour assurer la séparation entre les particules ne contenant que de l'hydrogène d'une part et les particules hydrocarbonées d'autre part, ne permet cependant pas de séparer ces dernières entre elles. La section efficace de la réaction d'échange de charge de C^+ a été mesurée par la même technique, mais présentée à part, car c'est une réaction d'un type différent.

I.2.3 - *SECTIONS EFFICACES DE PRODUCTION D'ATOMES ET MOLECULES D'HYDROGENE NEUTRES.*

I.2.3 a) La méthode de mesure la plus simple est complémentaire de la méthode I.2.2 : un sélecteur monocanal permet de séparer les impulsions dues à l'impact d'atomes et molécules d'hydrogène de celles dues au bruit de fond d'une part, et de celles dues à l'impact des particules hydrocarbonées d'autre part.

Même si on suppose les problèmes de résolution et de bruit de fond réglés, cette méthode ne permet pas de compter tous les atomes et molécules d'hydrogène libérés : en effet, des atomes et molécules d'hydrogène sont libérés à partir d'ions CH_n^+ à la suite de réactions d'échange de charge dissociatif :

$$CH_n^+ + e \longrightarrow CH_{n-p} + (pH)$$

Les particules CH_{n-p} et (pH) arrivent en même temps sur le détecteur et provoquent une impulsion unique identique à celle qui résulte de l'impact d'une

particule hydrocarbonée ; les atomes d'hydrogène ne sont donc pas comptés.

I.2.3 b) On peut utiliser le fait que les particules CH_{n-p} sont beaucoup moins diffusées que les particules (pH). Un détecteur à faible ouverture permet d'explorer la couronne où ne passent que des particules H ou H_2. Les particules H et H_2 sont discriminées grâce à leur différence d'énergie : sélection d'amplitude si la résolution du détecteur est suffisante, ou analyse électrostatique des ions H^+ et H_2^+ obtenus après traversée d'une cible. Quelques mesures ont été effectuées à titre d'essai en utilisant la dernière méthode [13] mais l'imprécision des résultats nous a amenés à l'abandonner.

I.2.3 c) La méthode utilisée est basée sur le comptage de particules neutres détectées en coïncidence avec un ion hydrocarboné. Comme la méthode a), elle ne permet pas de compter les atomes d'hydrogène libérés au cours de réactions d'échange de charge dissociatif, mais elle a sur cette méthode l'avantage de permettre une étude plus détaillée des réactions qui produisent des atomes d'hydrogène et surtout d'éliminer le bruit de fond, très important dans le domaine d'énergie qui correspond à des atomes d'hydrogène de 5 keV. Un échantillon des réactions étudiées est écrit ci-dessous ; la particule cible ne figure pas car son état après la collision est inconnu. Les symboles de sections efficaces sont l'illustration d'une nomenclature exposée en détail au § I.2.4.

$$\left.\begin{array}{ll} \text{(1a)} & CH_n^+ \longrightarrow CH_{n-1}^+ + H \\ \text{(1b)} & \longrightarrow CH_{n-1}^+ + H^+ \end{array}\right\} \begin{array}{l} \sigma_{n_1}^{H} \\ \\ \end{array} \Bigg\} \sigma_{n_1}$$

$$\left.\begin{array}{ll} \text{(2a)} & CH_n^+ \longrightarrow CH_{n-2}^+ + H_2 \\ \text{(2b)} & \longrightarrow CH_{n-2}^+ + 2H \\ \text{(2c)} & \longrightarrow CH_{n-2}^+ + H + H^+ \\ \text{(2d)} & \longrightarrow CH_{n-2}^+ + H_2^+ \\ \text{(2e)} & \longrightarrow CH_{n-2}^+ + 2H^+ \end{array}\right\} \begin{array}{l} \sigma_{n_2}^{2H} \\ \sigma_{n_2}^{1H} \end{array} \Bigg\} \sigma_{n_2}^{H} \Bigg\} \sigma_{n_2}$$

Deux mesures, celle de la totalité des ions CH_{n-1}^+ d'une part, celle des ions CH_{n-1}^+ en coïncidence avec des particules neutres d'autre part, permettent de déterminer les sections efficaces des réactions (1a) et (1b).

La même méthode permet de faire la distinction entre les groupes de réac-

tions (2a) (2b) (2c) et (2d) (2e). La sélection d'amplitude entre les impulsions résultant de l'impact d'un seul ou de deux atomes d'hydrogène permet en outre la séparation entre les réactions (2a) et (2b) d'une part, (2c) d'autre part.

Dans les tableaux I à IV sont écrites les réactions avec pour chacune l'énergie de liaison de l'état fondamental D en électrons-volts, calculée à partir des résultats connus [14]. La méthode de détection en coïncidence permet de faire la séparation entre les réactions situées de part et d'autre de la diagonale tandis que la sélection d'amplitude permet d'isoler chacun des groupes de réactions entourés d'un cadre.

Une méthode complémentaire, basée sur l'intégration de la section efficace différentielle, permet de discriminer certaines réactions, comme (2a) et (2b).

I.2.4 - *NOTATIONS UTILISEES.*

Un système de notations permettant de désigner sans ambiguïté chacun des groupes de réactions et la plus grande partie des sections efficaces étudiées a été adopté pour la suite.

Les particules hydrocarbonées sont appelées particules lourdes, celles qui ne contiennent que de l'hydrogène sont appelées particules légères. L'ion dont on étudie les réactions, appelé ion primaire, est noté CH_n^+ (n variant de 0 à 4) ; les ions de décomposition, appelés ions secondaires sont notés CH_{n-p}^+ (p variant de 1 à n).

L'ensemble des réactions dans lesquelles un ion primaire CH_n^+ donne un ion secondaire CH_{n-p}^+ est écrit $CH_n^+ \longrightarrow CH_{n-p}^+ + [pH]$ ou simplement $CH_n^+ \longrightarrow CH_{n-p}^+$; la section efficace correspondante est désignée par σ_{np}.

Une partie de ces réactions libère un ou plusieurs atomes d'hydrogène neutres, liés ou non ; cet ensemble est écrit $CH_n^+ \longrightarrow CH_{n-p}^+ + \{H\}$ et la section efficace correspondante est désignée par σ_{np}^H.

Parmi ces réactions, l'ensemble de celles qui libèrent un nombre donné q d'atomes d'hydrogène, liés ou libres, est écrit $CH_n^+ \longrightarrow CH_{n-p}^+ + (qH)$ (q variant de 1 à p) et la section efficace correspondante est désignée par σ_{np}^{qH} ou σ_{np}^{q}. Afin de ne pas multiplier les indices, on n'a pas adopté de notation particulière pour les sections efficaces de réactions telles que (2a) ou (2b).

On utilisera également le symbole $\sigma_{n+} = \sum_{p=1}^{n} \sigma_{np}$.

Tableau I - DECOMPOSITION DE CH_4^+

$CH_4^+ \longrightarrow CH_3^+ + H^+$ 14,7 | $CH_2^+ + 2H^+$ 33,8 | $CH^+ + H^+ + H_2^+$ 34,6 | $C^+ + H_2^+ + H_2^+$ 36,2

$CH_2^+ + H_2^+$ 17,6 | $CH^+ + 3H^+$ 50,8 | $C^+ + H_3^+ + H^+$ 34,6

$CH^+ + H_3^+$ 16,5 | $C^+ + H_2^+ + 2H^+$ 52

$C^+ + 4H^+$ 68,2

$CH_3^+ + H$ 1,35

$CH_2^+ + 2H$ 6,6

$CH_1^+ + H_2$ 2,1

$CH_2^+ + H + H^+$ 20,2

$CH^+ + 3H$ 10

$CH^+ + H + H_2$ 5,5

$CH^+ + H^+ + H_2$ 19,1

$CH^+ + H^+ + 2H$ 23,6

$CH^+ + H + H_2^+$ 21

$CH^+ + H + 2H^+$ 37,2

$C^+ + 4H$ 13,8

$C^+ + 2H_2$ 4,8

$C^+ + 2H + H_2$ 9,4

$C^+ + H^+ + H + H_2$ 23

$C^+ + H^+ + 3H$ 27,4

$C^+ + 2H^+ + H_2$ 35

$C^+ + 2H^+ + 2H$ 41

$C^+ + H_2^+ + 2H$ 24,8

$C^+ + H_2^+ + H_2$ 19,2

$C^+ + H^+ + H_2^+ + H$ 38,4

$C^+ + H_3^+ + H$ 21

$C^+ + 3H^+ + H$ 54,6

Tableau II - DECOMPOSITION DE CH_3^+

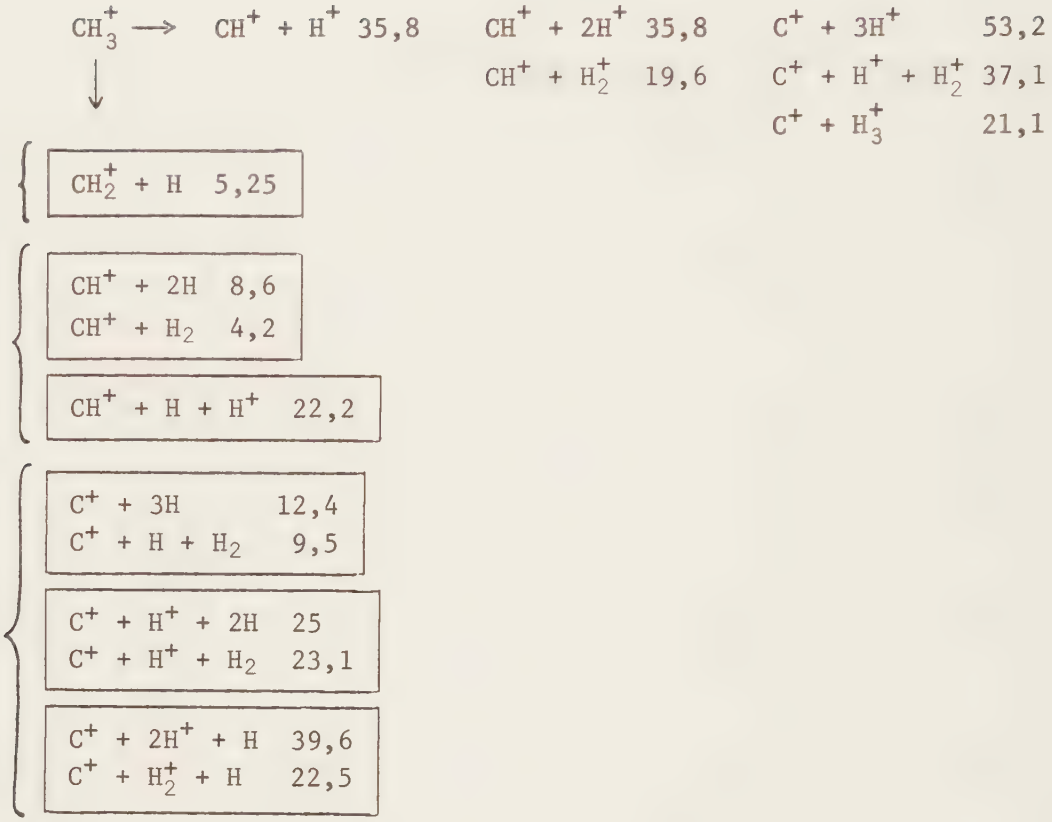


Tableau III - DECOMPOSITION DE CH_2^+

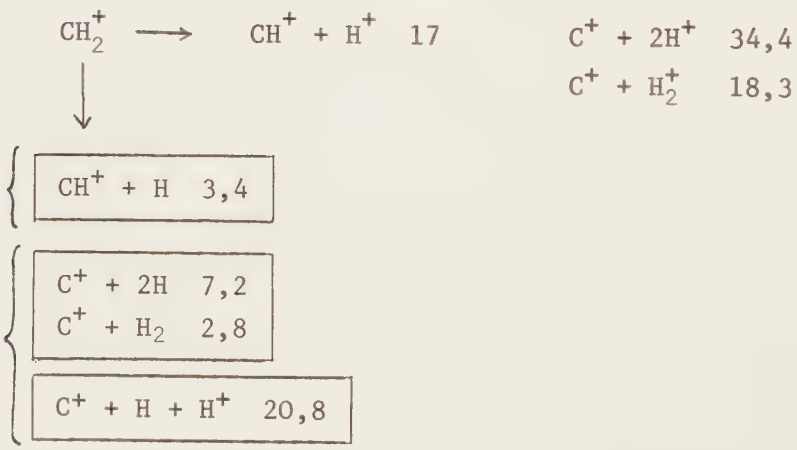
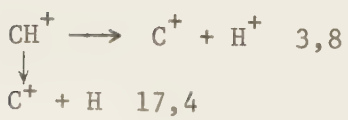


Tableau IV - DECOMPOSITION DE CH^+

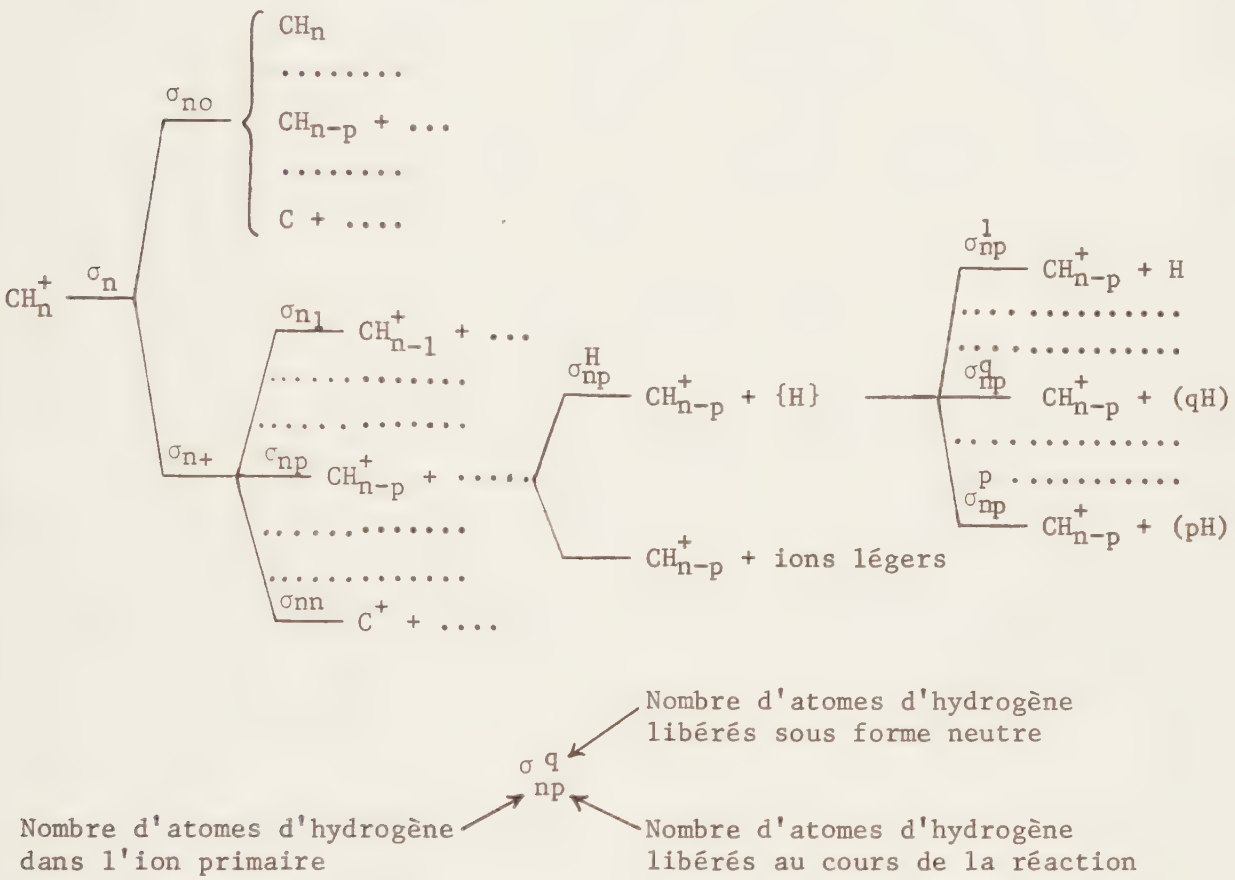


La section efficace globale de production de particules neutres lourdes est désignée par σ_{no}.

La section efficace totale de réaction $\sigma_{no} + \sigma_{n+}$ est désignée par σ_n.

On évitera la confusion entre σ_{no} et σ_{np} (p= 0) si on se rappelle que $p \geqslant 1$.

Nous résumons tout cela dans les diagrammes suivants :



p = 0 et p = + ont des significations particulières.

I.3 - MESURE DE L'ENERGIE CINETIQUE DES FRAGMENTS.

La dissociation d'une particule polyatomique s'accompagne souvent d'une libération d'énergie cinétique ε dont l'ordre de grandeur est 1 eV. Une discussion de ce phénomène est faite dans l'appendice. Les méthodes de mesure de ε varient selon que la particule est une molécule neutre ayant avant la collision une énergie d'agitation thermique beaucoup plus faible que 1 eV ou un ion molé-

culaire accéléré dont l'énergie cinétique avant la collision est supérieure à 1 keV.

I.3.1 - *DISSOCIATION DE MOLECULES OU IONS THERMIQUES.*

L'énergie cinétique des ions fragments est mesurée à l'aide d'une des trois méthodes suivantes :

I.3.1 a) Les ions sont collectés par une cage de Faraday devant laquelle on dispose une grille portée à un potentiel V_G dit potentiel retardateur qui repousse tous les ions d'énergie inférieure à eV_G. La relation entre le courant ionique et V_G permet de mesurer la distribution d'énergie cinétique.

I.3.1 b) Les ions sont extraits à l'aide d'un potentiel de l'ordre de 1 kV ; ceux qui possèdent une vitesse *transversale* ont, par rapport à l'axe du faisceau, une divergence dont la mesure permet de déterminer l'énergie cinétique initiale.

I.3.1 c) Les ions sont extraits à l'aide d'un potentiel de l'ordre de 1 kV et on enregistre leur temps de vol. L'existence d'une vitesse *longitudinale* initiale crée une dispersion des temps.

Les méthodes I.3.1 a) et I.3.1 b) sont décrites par Field et Franklin [14]. La méthode I.3.1 c) , plus récente, est décrite par Franklin et col. [15] et Mc Culloh et col. [16] ; on peut trouver en outre dans [15] une bibliographie des deux autres méthodes.

I.3.2 - *DISSOCIATION D'IONS ACCELERES.*

L'énergie cinétique libérée dans le système du centre de masse de l'ion initial est reliée soit à l'angle de diffusion des fragments, soit à leur dispersion énergétique dans le système du laboratoire. Lorsque des particules d'énergie cinétique E_c et de masse $(m_1 + m_2)$ se dissocient en deux particules de masses m_1 et m_2 en libérant une énergie cinétique de translation ε, la différence d'énergie cinétique entre deux fragments de masse m_1 éjectés l'un dans la direction de la vitesse initiale, l'autre dans la direction opposée, vaut :

$$\Delta E = 4 \sqrt{\frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \varepsilon E_c}$$

Si E_c est suffisamment élevée, ΔE est beaucoup plus grande que ε ; on ob-

tient ainsi une "amplification" de l'énergie cinétique.

La correspondance entre l'angle de diffusion et l'énergie ε n'est pas bi-univoque mais il existe une relation simple entre l'angle de diffusion maximal et l'énergie cinétique maximale :

$$\alpha_m = \sqrt{\frac{\varepsilon_m}{E_c} \frac{m_2}{m_1}}$$

La plupart des auteurs [21 à 26] relient l'énergie cinétique libérée à la variation d'énergie cinétique dans le système du laboratoire, analysée par des moyens électrostatiques ou électromagnétiques.

Mc Clure [27] a étudié la distribution angulaire des protons et des atomes d'hydrogène résultant de la dissociation collisionnelle d'ions H_2^+.

Nos mesures portent sur la distribution angulaire des atomes et molécules d'hydrogène résultant de la décomposition des ions CH_n^+. Plus précisément, nous avons étudié la distribution angulaire de particules H et H_2 détectées en coïncidence avec un ion CH_{n-p}^+ donné. Cette méthode présente un double avantage :

- *avantage fondamental :* on peut étudier séparément la distribution angulaire de particules H ou H_2 libérées dans des réactions données ;

- *avantage pratique :* les atomes d'hydrogène ont une faible énergie (de l'ordre de 5 keV) et la méthode de détection en coïncidence permet de bien les séparer du bruit de fond.

Chapitre II

DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

II-1 - PRODUCTION ET ANALYSE DE FAISCEAUX D'IONS.

Une description détaillée en ayant été publiée précédemment [28], nous nous contenterons d'indiquer les principales caractéristiques de l'appareil, dont la partie essentielle est représentée à l'échelle 1/10 à la figure 1.

La source d'ions, de type P.I.G. à cathode chaude, a été décrite dans d'autres publications [29]. Les ions sont accélérés à l'aide d'un accélérateur S.A.M.E.S. de 140 kV et analysés par un électroaimant M de rayon moyen 30 cm et d'angle 60° au foyer objet duquel on a placé la fente F_1 de largeur 1 mm. La cible gazeuse a une longueur de 10 cm ; les trous pour l'entrée et la sortie des faisceaux mesurent respectivement 1 mm et 10 mm de diamètre. Après la traversée de la cible, les faisceaux sont analysés par l'ensemble des deux condensateurs C_1 et C_2. Un diviseur de tension permet de maintenir entre les plaques de C_1 une tension proportionnelle à celle qui existe entre les plaques de C_2. Le rayon moyen de C_2 est de 40 cm et son angle de 63°. La fente F_2, placée au voisinage de l'image du trou de sortie de la cible dans l'ensemble C_1,C_2 a une hauteur de 30 mm et une largeur réglable entre 5 et 15 mm. Le diamètre des détecteurs D_o et D_+, 25 mm, est supérieur à l'étendue des faisceaux, déterminée par une méthode indirecte [28].

II.2 - MAINTIEN DU VIDE DANS L'ENCEINTE.

La diffusion du gaz entre la cible et l'enceinte extérieure se produit essentiellement par le trou de sortie qui mesure 10 mm de diamètre.

Le pompage différentiel est assuré par une pompe à diffusion d'huile de 2000 ℓ/s dont les remontées sont piégées par un baffle réfrigéré.

La pression est mesurée dans la cible et dans l'enceinte à l'aide de jauges à ionisation. Dans une première expérience, nous avons également mesuré la

pression dans l'analyseur électrostatique à l'aide d'une troisième jauge à ionisation située à l'emplacement du détecteur D_+.

Les valeurs de la pression dans l'enceinte et dans l'analyseur en fonction de la pression dans la cible, lorsqu'on fait rentrer de l'air dans celle-ci, sont portées sur le graphique 2. On trouve des droites dont la pente, voisine de 100, indique une vitesse de pompage effective de 1000 ℓ/s. Les droites ne passent pas par l'origine ; dans le domaine de travail, marqué d'une flèche sur le graphique, ($p_c = 2.10^{-5}$ à 10^{-4} torr),

a) les rapports p_a/p_c et p_e/p_c sont beaucoup plus grands que 1/100 ;

b) les variations *relatives* de p_a sont à peu près nulles.

Des conséquences de cela seront discutées plus bas (§ III.2 et III.6).

II.3 - DETECTION.

Des considérations géométriques imposent des détecteurs à grande surface. Ceci réduit le choix des détecteurs à deux types : les détecteurs à scintillations et les détecteurs à semi-conducteur. Des essais ont montré que les détecteurs à semi-conducteur ont, pour des impulsions de faible amplitude, un bruit de fond plus important ([28] et figure 3 extraite de cette publication).

Les chaînes de comptage des impulsions sont représentées à la figure 4. Les impulsions fournies par les détecteurs D_+ et D_o sont amplifiées, mises en forme par des discriminateurs à seuils S_+ et S_o qui permettent de faire la séparation entre les impulsions résultant de l'impact des particules neutres lourdes et celles qui résultent de l'impact des particules neutres légères ou du bruit de fond, puis comptées dans les échelles E_+ et E_o.

L'échelle de comptage des coïncidences, E_c, est associée à un détecteur de coïncidences C recevant :

1° *Sur la voie 1* : les impulsions, résultant de l'impact d'ions CH^+_{n-p} sur D_+, fournies par S_+.

2° *Sur la voie 2* : les impulsions fournies par un autre discriminateur associé à D_o : S_H dont le seuil est placé à un niveau assez bas pour permettre le comptage des atomes d'hydrogène. En plus des n_1 impulsions correspondant aux atomes d'hydrogène de la réaction $CH^+_n \longrightarrow CH^+_{n-p} + \{H\}$ que l'on désire étudier, le discriminateur fournit des impulsions indésirables : n'_1 dues à des atomes d'hydrogène libérés dans l'autres réactions, n_o dues à des particules neutres lour-

des et n dues au bruit de fond. Le remplacement du discriminateur S_H par un sélecteur monocanal permettrait d'éliminer n_o impulsions, mais cela ne présente pas d'intérêt car $n_o \ll n$.

Il est utile de connaître le spectre d'énergie des impulsions comptées dans chacune des échelles E_o, E_+, E_c. Cela ne peut pas être réalisé en envoyant sur un analyseur les impulsions fournies par S_o, S_+, C, car ces appareils remplissant à la fois les fonctions de discrimination et de mise en forme fournissent des impulsions toutes de même niveau. Aussi, on utilise l'analyseur multicanaux selon le mode de fonctionnement "en coïncidence", c'est-à-dire que l'analyse d'une impulsion parvient en même temps sur l'entrée "coïncidence". En réalisant les connexions indiquées au tableau V, on peut observer le spectre des impulsions résultant de l'impact de chaque espèce de particules et ajuster le seuil du discriminateur associé.

TABLEAU V

ENTREE CONVERTISSEUR	ENTREE COINCIDENCE	SPECTRE OBSERVE
A_o	C	Particules neutres légères seules (le bruit de fond et les particules neutres lourdes sont éliminés par la technique des coïncidences)
A_o	S_o	Particules neutres lourdes + bruit de fond et particules neutres légères qu'on peut éliminer par un réglage convenable de S_o
A_+	S_+	Ions lourds + bruit de fond qu'on peut éliminer par un réglage convenable de S_+

Chapitre III

MISE AU POINT DE L'APPAREILLAGE

III.1 - ETUDE DES FAISCEAUX SELECTIONNES PAR L'ANALYSEUR MAGNETIQUE.

Nous avons introduit du méthane dans la source d'ions et réalisé, en mesurant le courant ionique dans l'alignement de D_o, le spectre de masse de la figure 5 où apparaissent les ions H^+, H_2^+, He^+, C^+ à CH_5^+, OH_2^+ formés dans la source (les ions He^+ et OH_2^+ ont été éliminés par la suite). Nous nous sommes assurés de l'absence d'ions susceptibles de fausser les mesures.

III.1.1 - Les ions résultant de la décomposition d'ions $C_2H_n^+$ après accélération sont analysés pour des valeurs du champ magnétique extérieures au domaine d'analyse des ions C^+ à CH_5^+ ; d'ailleurs, ils sont en faible quantité puisqu'on ne les voit pas apparaître sur la figure 5.

III.1.2 - Des ions de masse double et charge double peuvent être analysés en même temps que les ions C^+ à CH_3^+ : ce sont C_2^{++}, $C_2H_2^{++}$, $C_2H_4^{++}$, $C_2H_6^{++}$.

D'une part, il est improbable que ces ions existent alors que l'absence des ions C_2H^{++}, $C_2H_3^{++}$ et $C_2H_5^{++}$ est apparente.

D'autre part, les ions doublement chargés ont des produits de décomposition différents, dont l'absence a été constatée.

III.1.3 - On peut supposer que les ions $C_2H_n^{++}$ ont un temps de vie insuffisant pour leur permettre d'atteindre l'analyseur magnétique, mais suffisant pour atteindre l'espace libre. Les ions CH_{n-p}^+ résultant de leur décomposition sont analysés à des masses apparentes, généralement non entières, comprises entre 9,5 et 20. Comme aucun signal n'est observé pour des masses apparentes fractionnaires, il est logique d'admettre que de tels ions n'apparaissent pas non plus pour des masses apparentes entières.

III.2 - ETUDE DES FAISCEAUX DE DECOMPOSITION.

Le spectre des ions lourds de décomposition a été réalisé pour chacun des

ions primaires (CH^+ à CH_4^+) en variant la tension d'analyse des condensateurs C_1 et C_2 (figure 6). On constate que l'analyseur électrostatique permet une bonne séparation entre deux ions voisins (CH_m^+ et CH_{m-1}^+). La largeur des pics est plus élevée que leur largeur naturelle à cause de la grande dimension de la fente F_2, égale à 5 mm.

En utilisant un système de diaphragmes, on a vérifié que les dimensions des détecteurs D_o et D_+, déterminées par une méthode indirecte [28] étaient suffisantes pour collecter toutes les particules.

Entre le pic de CH_4^+ et celui de CH_3^+ apparaissent sur la figure 6 des ions "parasites" auxquels une étude particulière a été consacrée. On a constaté que leur nombre est indépendant de la densité de la cible et proportionnel au nombre d'ions primaires. Ces ions proviennent d'ions CH_4^+ diffusés dans le condensateur C_2 ; en effet, on ne les observe plus quand la tension appliquée sur les plaques de C_1 est telle que le faisceau de CH_4^+ ne pénètre plus dans C_2.

La diffusion peut être due à la réflexion des ions CH_4^+ sur les parois, à la décomposition des ions sur le gaz résiduel dont la pression est à peu près indépendante de la pression dans la cible (§ II.2) ou à la dissociation spontanée d'ions formés dans un état métastable.

L'expérience suivante a montré que les ions parasites se superposent au faisceau d'ions CH_3^+ :

Un nombre N d'ions CH_4^+ est envoyé à travers la cible gazeuse, la tension étant réglée pour analyser CH_3^+. Si on désigne par π la densité superficielle de la cible, le nombre de particules neutres lourdes reçues par le détecteur D_o vaut :

$$n = \sigma_{40} \pi N$$

Le nombre d'ions parasites reçus par le détecteur D_+ vaut :

$$p = k N$$

Le nombre d'ions secondaires vrais reçus par le détecteur D_+ vaut :

$$s = \sigma_{41} \pi N$$

La mesure de N dans une expérience auxiliaire n'est pas possible, l'intensité du faisceau étant sujette à des fluctuations. La seule mesure significative

est donc le rapport :

$$\frac{p + s}{n}$$

Si on porte sur un graphique $\pi (p + s)/n = (\sigma_{41} \pi + k)/\sigma_{40}$ en fonction de π, on trouve une droite dont la pente vaut σ_{41}/σ_{40} et dont l'ordonnée à l'origine est positive en présence d'ions parasites, nulle dans le cas contraire.

Si σ_{40} a été mesurée au cours d'une expérience préliminaire, on peut ainsi mesurer σ_{41} malgré la présence des ions parasites. Toutes les sections efficaces seront déterminées par cette méthode dont l'application aux ions de décomposition de CH_4^+ est représentée à la figure 7.

Si la même expérience est reproduite, la tension d'analyse n'est pas rigoureusement la même. Le faisceau d'ions secondaires, à cause de son étroitesse, est toujours collecté par le détecteur. Par contre, c'est une autre partie du faisceau d'ions parasites qui est collectée. Il en résulte que la valeur de la pente est reproductible, tandis que la valeur de l'ordonnée à l'origine est aléatoire et n'a pas de signification précise.

III.3 - PROBLEMES LIES A LA DETECTION.

III.3.1 - *EFFICACITE DE DETECTION.*

Les spectres d'énergie réalisés à l'aide de l'analyseur multicanaux montrent que les différentes particules sont bien comptées lorsque l'énergie de l'ion primaire est supérieure ou égale à 80 keV. Lorsque cette énergie est inférieure à 80 keV, l'efficacité de détection des différentes particules diminue. On peut grossièrement estimer que 75% des ions CH_4^+ de 40 keV et 60% des ions C^+ de 30 keV résultant de leur dissociation sont comptés (figure 8). Les mesures de sections efficaces consistant à comparer le débit de C^+ à celui de CH_4^+, une valeur assez approchée peut être obtenue. Les particules neutres lourdes sont mesurées par un autre détecteur, mais leur spectre d'énergie est comparable et la mesure des sections efficaces des réactions qui les produisent est possible. Le spectre des particules neutres légères détectées en coïncidence avec des ions lourds se présentant autrement (figure 9), la comparaison entre l'efficacité de détection des particules neutres légères et l'efficacité de détection des ions primaires n'est pas possible et les mesures correspondantes ne seront entreprises que pour des énergies primaires de 80 keV et plus.

III.3.2 - *COMPTAGE DES COINCIDENCES.*

Les distances parcourues, d'une part par les ions, d'autre part par les particules neutres, sont différentes (figure 1). Le retard à appliquer sur la voie de détection des particules neutres, calculable à partir de la vitesse des particules, a été aussi déterminé expérimentalement pour tenir compte de différences éventuelles de temps de transit des impulsions dans les deux voies.

Le temps de résolution, lié à la dispersion des temps de transit a été trouvé égal à une microseconde.

Le taux de comptage de coïncidences fortuites, déterminé en introduisant sur une des voies un retard supérieur au temps de résolution, est toujours inférieur à 2%.

III.3.3 - *SELECTION D'AMPLITUDE DES PARTICULES NEUTRES LEGERES.*

Les particules neutres produites dans les réactions

$$\left.\begin{array}{ll} \text{(a)} & CH_n^+ \longrightarrow CH_{n-2}^+ + H_2 \\ \text{(b)} & CH_n^+ \longrightarrow CH_{n-2}^+ + 2H \end{array}\right\} \quad \sigma_{n_2}^{2H}$$

$$\text{(c)} \quad CH_n^+ \longrightarrow CH_{n-2}^+ + H + H^+ \qquad \sigma_{n_2}^{1H}$$

sont toutes détectées en coïncidence avec des ions CH_{n-2}^+.

Le spectre d'amplitude des impulsions résultant de particules neutres en coïncidence avec des ions CH_{n-2}^+ est composé de deux distributions, l'une centrée autour de l'énergie $E_c/(12+n)$, correspondant à des atomes d'hydrogène isolés (réaction c), l'autre centrée autour de l'énergie double, correspondant à des atomes d'hydrogène arrivant par paires (réactions a et b).

Ces deux distributions ne sont pas complètement séparées (figure 9) mais une méthode que nous exposerons au § IV.3.2 permet une détermination relativement précise de $\sigma_{n_2}^{2H}$ et $\sigma_{n_2}^{1H}$.

III.4 - MESURES DE PRESSION.

Pour éviter d'envoyer de la lumière sur les photomultiplicateurs, la jauge est reliée à la cible proprement dite par un tube dont la conductance peut être évaluée à 4 ℓ/s, ce qui peut entraîner une erreur dans la mesure de pression.

D'autre part, les collisions sur le gaz résiduel (§ II.2) ont pour effet d'augmenter la densité effective. Aussi l'appareil de mesure de pression a été étalonné pour chaque gaz en utilisant une mesure de section efficace connue : celle de la réaction d'échange de charge des protons. La section efficace d'échange de charge des protons sur l'hydrogène et l'azote moléculaires a fait l'objet d'un grand nombre de mesures qui concordent bien entre elles [30] à [39]. Une synthèse de ces mesures, faite par les deux plus récents expérimentateurs : Mc Clure [36] pour la cible d'hydrogène et Lockwood [39] pour la cible d'azote, montre que l'écart quadratique moyen est inférieur à 10%. Les mesures de sections efficaces d'échange de charge des protons sur les gaz rares sont beaucoup moins nombreuses [30] [40] [41]. Dans le cas de l'argon, les valeurs obtenues par les deux expérimentateurs sont dans le rapport 1,8.

Pour ces cibles, nous n'adopterons pas comme valeur de la section efficace la moyenne des résultats expérimentaux mais les résultats de Stier et Barnett [30] pour les raisons suivantes :

a) Ce sont les seuls auteurs ayant étudié par la même méthode l'ensemble des cibles que nous utilisons.

b) Les résultats qu'ils obtiennent avec des cibles de H_2 et N_2 sont en très bon accord avec la moyenne des autres expérimentateurs.

Pour chaque cible, la mesure de pression que nous réaliserons sera affectée d'un facteur correctif, égal au rapport des sections efficaces mesurées respectivement par Stier et Barnett et par nous, et prenant les valeurs suivantes :

Cible :	H_2	N_2	He	Ne	Ar
Facteur correctif :	0,77	0,87	0,62	0,71	0,74

III.5 - CHOIX DES CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT DE LA SOURCE.

Les sections efficaces de dissociation d'ions hydrocarbonés de 80 keV sur cible d'azote ayant été trouvées indépendantes de l'énergie des électrons de la source tant que celle-là reste comprise entre 150 et 500 eV, l'ensemble des mesures sera effectué en utilisant une énergie électronique de 300 eV.

III.6 - ANALYSE DES CAUSES D'INCERTITUDES.

Une erreur systématique provient de l'étalonnage de la jauge. Avec les ci-

bles de N_2 et H_2, elle est inférieure à 10% qui est la valeur de l'écart quadratique moyen des mesures de[1] sections efficaces (§ III.4). Avec les autres cibles, une évaluation statistique de la dispersion des mesures n'est pas possible, mais la fiabilité des mesures de Stier et Barnett permet de penser que l'erreur commise est inférieure à 20%.

Analysons maintenant les incertitudes spécifiques aux différentes particules détectées.

III.6.1 - *PARTICULES NEUTRES LEGERES.*

III.6.1 a) Le taux de comptage des coïncidences fortuites est toujours inférieur à 2%.

III.6.1 b) La longueur effective de la cible a été calibrée en envoyant un faisceau de protons ; tous les protons échangeant leur charge sur le gaz résiduel avant la cible donnent un atome d'hydrogène recueilli par le détecteur D_o ; il en est de même des particules lourdes issues d'un ion CH_n^+. Par contre, la majorité des particules légères créées avant la cible sont interceptées par le trou d'entrée à cause de leur grande diffusion.

Les ordres de grandeur sont les suivants :

- *Pression dans la cible et dans l'enceinte :* respectivement 10^{-4} torr et 2 à 5.10^{-6} torr (§ II.2, figure 2).

- *Longueur de la cible proprement dite et longueur parcourue par le faisceau avant le trou d'entrée :* respectivement 10 cm et 25 cm (figure 1).

En conséquence, la valeur de la section efficace de production de particules neutres légères est sous estimée d'environ 10%.

III.6.2 - *PARTICULES LOURDES.*

III.6.2 a) Nous avons déjà évoqué (§ III.3.1) le fait que la réponse des détecteurs à des ions primaires de basse énergie est un peu différente de la réponse à leurs produits de décomposition lourds. L'erreur introduite, difficile à chiffrer, ne dépasse probablement pas 20% dans le plus mauvais cas.

III.6.2 b) Les sections efficaces de production d'ions lourds sont déduites de la valeur de la pente des droites de la figure 7. Les fluctuations relatives de la valeur de l'ordonnée étant toujours les mêmes, l'incertitude sur la pente des droites est d'autant plus élevée que l'ordonnée à l'origine est plus

grande. On constate en effet des fluctuations statistiques de l'ordre de $\pm$ 10% pour les sections efficaces σ_{n_1} et $\pm$ 5 % pour les sections efficaces σ_{np} ($p > 1$).

Les résultats sont présentés sans correction des erreurs § III.6.1 b) et III.6.2 a) , car la correction est trop imprécise.

Les erreurs accidentelles ne sont pas représentées sur les graphiques par souci de clarté.

Deuxième Partie

RESULTATS DES MESURES

La plus grande partie de notre travail est consacrée à des réactions de dissociation. Des théories permettant de calculer les sections efficaces ont été développées pour des systèmes simples (molécule diatomique + atome). Un aperçu en est donné dans l'appendice et une application qualitative à des systèmes complexes est proposée.

Les mesures de sections efficaces ont été réalisées au moyen de deux groupes de procédés :

- Mesure de sections efficaces dans tout l'espace,
- Mesure de sections efficaces différentielles

qui sont décrits respectivement dans les chapitres IV et V.

Les mesures de sections efficaces des réactions d'échange de charge de l'ion C^+ qui sont d'un type différent sont présentées au chapitre VI.

<><><><><>

Chapitre IV

MESURES DE SECTIONS EFFICACES DANS TOUT L'ESPACE

Les résultats sont présentés en trois rubriques :

1) Sections efficaces de réactions globales : section efficace de production de particules neutres lourdes, obtenue directement, et section efficace de production globale d'ions lourds, obtenue en faisant la somme des sections efficaces de production des ions des différentes espèces.

2) Sections efficaces de production d'ions lourds des différentes espèces.

3) Sections efficaces de production de particules neutres légères en coïncidence avec des ions lourds.

IV.1 - SECTIONS EFFICACES GLOBALES.

Leurs variations sont représentées sur les graphiques 10 et 11 dont les abscisses sont graduées en énergie. Les sections efficaces σ_{00} ($C^+ \longrightarrow C$) seront discutées à part (§ VI) mais il nous a semblé intéressant de les porter également sur les mêmes graphiques que les sections efficaces σ_{n0} ($1 \leqslant n \leqslant 4$). Dans le tableau VI, on a noté différentes sections efficaces *par atome* qui permettent de découvrir des variations systématiques en fonction de la cible. La plupart des sections efficaces ne dépendent pas de l'énergie ; pour celles qui en dépendent, on a porté dans le tableau la valeur maximale σ_{max}. La section efficace totale de réaction σ_n ne dépend pratiquement pas de l'ion primaire ni de l'énergie (sauf si l'ion primaire est CH^+). C'est pourquoi on la note dans le tableau sans publier les courbes de variations.

On peut faire une série de remarques :

IV.1.1 - Les sections efficaces σ_{no} et σ_{n+}, pour $n > 1$, ne dépendent pas de l'énergie parce qu'elles sont des sommes de sections efficaces ayant leur maximum pour des énergies différentes.

IV.1.2 - Les ions lourds proviennent de réactions de dissociation avec ou sans perte d'électrons :

$$CH_4^+ \longrightarrow CH_3^+ + H \qquad (1)$$

$$\longrightarrow CH_3^+ + H^+ + e \qquad (2)$$

$$\longrightarrow CH_2^+ + \ldots \text{ etc...}$$

Le modèle simple de Salpeter (voir appendice), utilisable pour des énergies très élevées (10 MeV), prévoit des sections efficaces de dissociation par atome de la cible variant comme $AZ + BZ^2$ où Z est le numéro atomique de la cible. Un modèle plus élaboré et utilisable dans notre domaine d'énergie, employé par Peek, prévoit des sections efficaces de dissociation de H_2^+ sur des noyaux nus proportionnelles à Z^2.

On peut s'attendre à trouver pour σ_{4+}/atome une fonction croissante de Z. On le constate effectivement si on excepte une légère interversion entre l'azote et le néon (figure 12). La section efficace, notée $\bar{Z}(Z)$ est une fonction faiblement croissante de Z.

IV.1.3 - Si on représente sur un graphique les variations de σ_{40} en fonction de Z, on trouve que les points, assez dispersés, se répartissent autour d'une droite de pente positive (figure 12). L'interprétation est la suivante : les particules neutres proviennent soit de réactions de dissociation (3), soit de réactions d'échange de charge avec la cible, suivies ou non de dissociation (4) :

$$CH_4^+ \longrightarrow CH_3 + H^+ \qquad (3)$$

$$CH_4^+ + e \longrightarrow CH_4 \longrightarrow \ldots \qquad (4)$$

$$\ldots\ldots\ldots$$

La section efficace de la réaction (3) varie comme $A\bar{Z}(Z)$. Par analogie avec les résultats du § VI, on peut supposer que la section efficace de la réaction (4) varie comme $B/m\,\Delta E$, m étant l'atomicité de la cible et ΔE la différence entre le potentiel d'ionisation de CH_4 (13 ou 19 eV suivant l'état de l'ion CH_4^+) [42] et celui de la cible. Les points représentatifs des cibles à $m\Delta E$ élevé (Ne,He) sont situés en dessous de la droite moyenne.

Le rapport $\sigma_{40}/\sigma_{4+} = A + B\,(1/\bar{Z}\,m\,\Delta E)$ varie dans le même sens que $1/m\,\Delta E$: l'influence de $\bar{Z}$ est faible.

IV.1.4 - Le rapport $\dfrac{\sigma_{00}\ \max}{\sigma_{40}}$ peut être mis sous la forme :

$$\frac{C/\Delta E\ m}{A\bar{z} + B/\Delta E\ m} = \frac{C}{A\bar{z}\ \Delta E\ m + B}$$

Les cibles peuvent être ordonnées de la même façon que précédemment. Là encore, l'influence de l'énergie d'ionisation est plus grande que celle du numéro atomique.

IV.1.5 - On n'observe pas de progression caractéristique dans les variations du rapport σ_{4+}/σ_{1+} ; il semble que les cibles puissent être classées en deux groupes : les cibles moléculaires, pour lesquelles le rapport vaut 1,7 à 1,8, et les cibles atomiques, pour lesquelles il est de l'ordre de 1,5.

TABLEAU VI

SECTIONS EFFICACES EN UNITES 10^{-16} cm^2

CIBLE	H_2	He	N_2	Ne	Ar
énergie d'ionisation (eV)	15,6 28	24,5	15,5 17 18,5	21,5	15,8
numéro atomique Z	1	2	7	10	18
masse atomique	1	4	14	20	40
σ_{4+}/atome	2,4	3,5	5,5	4,5	6,5
σ_{40}/atome	3,6	3	5,5	4,5	11
σ_{40}/σ_{4+}	1,5	0,85	1	1	1,7
σ_{00} max/σ_{40}	1,45	> 0,6	1,1	0,9	1,5
σ_{4+}/σ_{1+} max	1,8	1,45	1,7	1,55	< 1,4
$\sigma_4 \sim \sigma_3 \sim \sigma_2 \sim \sigma_1$max par atome	6	6,5	11	9	17,5

IV.2 - SECTIONS EFFICACES DE PRODUCTION D'IONS LOURDS.

On a constaté l'absence d'ions doublement chargés et d'ions négatifs parmi les produits de décomposition.

Les résultats qui sont présentés dans les graphiques 13 à 17 appellent un certain nombre de commentaires.

D'après la théorie empirique proposée dans l'appendice, on peut escompter que la section efficace de la réaction $CH_4^+ \longrightarrow CH_3^+$ est maximale pour une énergie primaire inférieure à 40 keV, que les sections efficaces des réactions $CH_3^+ \longrightarrow CH_2^+$ et $CH_2^+ \longrightarrow CH^+$ ont leur maximum dans la gamme d'énergie 40-140 keV et que les sections efficaces des autres réactions sont maximales pour des énergies supérieures à 140 keV. C'est bien ce qu'on observe avec l'ensemble des cibles, sauf pour la réaction $CH_2^+ \longrightarrow CH^+$ dont la section efficace est maximale pour une énergie inférieure à 40 keV.

Par ailleurs, on pourra noter et commenter les différences de comportement des sections efficaces selon les cibles utilisées.

Deux caractéristiques peuvent être retenues : la position du maximum de chaque courbe de section efficace et le spectre de décomposition de chaque ion primaire, c'est-à-dire la proportion des divers ions de dissociation.

IV.2.1 - *POSITION DES MAXIMA.*

L'allure des courbes de sections efficaces des réactions de dissociation de CH^+ et CH_2^+ ainsi que de la réaction $CH_4^+ \longrightarrow CH_3^+$ ne dépend pas de la cible.

Pour les autres, on peut constater que les maxima se produisent à des énergies plus basses avec N_2 qu'avec H_2 ; l'interprétation possible est que les dissociations vibrationnelles, qui ont leur maximum aux basses énergies, se produisent davantage avec l'azote qu'avec l'hydrogène, à cause du numéro atomique plus élevé du premier. D'autres auteurs [21][24][26] ont déjà remarqué que les cibles à numéro atomique élevé favorisent la dissociation vibrationnelle. Ce phénomène ne se manifeste pas avec des cibles de gaz rares, mais ceux-ci ont des énergies d'ionisation très différentes dont l'effet peut masquer celui qui est dû à la variation du numéro atomique.

IV.2.2 - *SPECTRES DE DECOMPOSITION.*

Les réactions $CH_4^+ \longrightarrow C^+$ et $CH_3^+ \longrightarrow C^+$ exigent beaucoup d'énergie et font pro-

bablement intervenir des mécanismes vibrationnels. On peut donc s'attendre à observer une augmentation relative de la production de C^+ par rapport aux autres ions de décomposition quand le numéro atomique de la cible augmente. Cela se vérifie avec les cibles de H_2 et N_2, mais pas avec les cibles de gaz rares. La même interprétation que ci-dessus peut être donnée.

IV.2.3 - *COMPARAISON AVEC D'AUTRES AUTEURS.*

Les sections efficaces de dissociation sur cible d'air mesurées par Kupriyanov et Perov [11] sont en général plus élevées que celles que nous avons mesurées sur cible d'azote. Selon l'énergie ou la réaction considérée, le rapport varie de 1 à 2 sans qu'une loi systématique apparaisse. La comparaison est peu significative, puisque les cibles sont différentes.

La comparaison entre, d'une part, nos mesures sur cibles de D_2 et H_2, d'autre part les mesures de Kupriyanov sur cible de D_2 est plus significative (tableau VII) :

a) le deutérium et l'hydrogène comme cibles sont identiques ;

b) les valeurs mesurées des sections efficaces sont identiques sauf pour les réactions produisant des ions C^+, en général deux fois plus élevées dans les mesures de Kupriyanov et Perov.

Aucune des hypothèses que nous avons imaginées pour expliquer cette différence ne nous semble convaincante. Faute d'une connaissance précise des conditions expérimentales dans lesquelles travaillent les autres auteurs, nous nous contenterons de signaler les différentes apparentes que leur appareil présente avec le nôtre :

a) Les conditions de fonctionnement de la source, dont ils ne parlent pas, sont probablement différentes ;

b) Les produits de décomposition sont analysés magnétiquement ;

c) Le détecteur est constitué par une cage de Faraday.

IV.2.4 - *INSERTION DES SPECTRES.*

Kupriyanov et Perov [11] ont remarqué le phénomène d'insertion des spectres. On entend par là le fait que les ions C^+, CH^+, CH_2^+ sont dans les mêmes proportions, quel que soit l'ion dont ils proviennent : CH_3^+ ou CH_4^+.

De même, les ions C^+ et CH^+ sont dans les mêmes proportions quel que soit

TABLEAU VII

SECTIONS EFFICACES A 60 KeV (en unités 10^{-16} cm^2)

REACTION	Kupriyanov	notre laboratoire	
	Cible D_2	Cible D_2	Cible H_2
$CH_4^+ \longrightarrow CH_3^+$	1,45	1,45	1,4
$\longrightarrow CH_2^+$	1,6	1,7	1,6
$\longrightarrow CH^+$	1,3	1,2	1,1
$\longrightarrow C^+$	1,1	0,55	0,5
$CH_3^+ \longrightarrow CH_2^+$	1,9	1,9	1,7
$\longrightarrow CH^+$	1,3	1,4	1,3
$\longrightarrow C^+$	1,25	0,7	0,6
$CH_2^+ \longrightarrow CH^+$	2,3		2,2
$\longrightarrow C^+$	2,3		1,3
$CH^+ \longrightarrow C^+$	3,5		2,5

l'ion dont ils proviennent : CH_2^+, CH_3^+, CH_4^+. Nos mesures font également apparaître l'insertion du spectre de décomposition de CH_3^+ dans celui de CH_4^+. Cependant, le spectre de décomposition de CH_2^+ ne s'insère pas dans ceux de CH_3^+ et CH_4^+.

Il a déjà été remarqué dans notre laboratoire que les réactions de dissociation de CH_4^+ et CH_3^+ présentaient des analogies et se différenciaient des réactions de dissociation de CH_2^+ ou CH^+ : les spectres d'énergie des protons issus de la décomposition des deux premiers ions sont semblables, tandis que les spectres d'énergie des protons provenant de CH_2^+ ou CH^+ ont chacun une allure particulière [13] [43].

TABLEAU VIII

INSERTION DES SPECTRES

(Sections efficaces en unités 10^{-16} cm^2)

Energie 40 KeV

Cible	Ar			H_2			N_2			Ne			He		
ion secondaire \ ion primaire	CH_4^+	CH_3^+	CH_2^+	CH_4^+	CH_3^+	CH_2^+	CH_4^+	CH_3^+	CH_2^+	CH_4^+	CH_3^+	CH_2^+	CH_4^+	CH_3^+	CH_2^+
CH_2^+	1,8	2,2		1,6	1,7			4,2		1,4	1,1		1	1	
CH^+	1,4	1,5	3,2	1	1,2	2,6	1,7	2,1	4	1,2	1,1	1,7	1	0,9	1,2
C^+	1	0,9	1,5	0,4	0,5	1,2	1,3	1,3	3	0,7	0,7	1,3	0,85	0,7	1,2

Energie 60 KeV

Cible	Ar			H_2			N_2			Ne			He		
ion secondaire \ ion primaire	CH_4^+	CH_3^+	CH_2^+	CH_4^+	CH_3^+	CH_2^+	CH_4^+	CH_3^+	CH_2^+	CH_4^+	CH_3^+	CH_2^+	CH_4^+	CH_3^+	CH_2^+
CH_2^+	1,95	2,3		1,6	1,7		3,3	4,2		1,3	1,2		1	1	
CH^+	1,55	1,55	3	1,1	1,2	2,1	2,4	2,7	3,6	1,15	1,15	1,5	1	1	1,2
C^+	1,05	1	2	0,5	0,55	1,4	2	2,3	4,3	0,9	1	1,6	0,85	0,9	1,4

Energie 80 KeV

Cible	Ar			H_2			N_2			Ne			He		
ion secondaire \ ion primaire	CH_4^+	CH_3^+	CH_2^+	CH_4^+	CH_3^+	CH_2^+	CH_4^+	CH_3^+	CH_2^+	CH_4^+	CH_3^+	CH_2^+	CH_4^+	CH_3^+	CH_2^+
CH_2^+	1,9	2,4		1,6	1,7		3	3,8		1,3	1,2		1	1,05	
CH^+	1,6	1,5	3	1,2	1,3	1,9	2,6	3	3,2	1,2	1,3	1,2	1	1,05	1,2
C^+	1,2	1,2	2	0,6	0,7	1,5	2,4	3	4,4	1	1,3	1,8	0,85	0,95	1,5

Energie 100 KeV

Cible	Ar			H_2			N_2			Ne			He		
ion secondaire \ ion primaire	CH_4^+	CH_3^+	CH_2^+	CH_4^+	CH_3^+	CH_2^+	CH_4^+	CH_3^+	CH_2^+	CH_4^+	CH_3^+	CH_2^+	CH_4^+	CH_3^+	CH_2^+
CH_2^+	1,7	2,7		1,5	1,7		3	3,6		1,25	1,2		0,95	1,1	
CH^+	1,7	1,6	3,2	1,2	1,3	1,75	2,7	2,9	2,7	1,25	1,25	1,2	1,05	1,1	1,2
C^+	1,35	1,3	2,6	0,7	0,78	1,6	2,6	2,9	4,6	1,1	1,3	1,95	0,9	0,95	1,6

Energie 120 KeV

Cible	Ar			H_2			N_2			Ne			He		
ion secondaire \ ion primaire	CH_4^+	CH_3^+	CH_2^+	CH_4^+	CH_3^+	CH_2^+	CH_4^+	CH_3^+	CH_2^+	CH_4^+	CH_3^+	CH_2^+	CH_4^+	CH_3^+	CH_2^+
CH_2^+	2	2,8		1,5	1,7		3	3,5		1,25	1,2		0,9	1,15	
CH^+	1,9	1,8	2,5	1,3	1,3	1,7	2,8	2,6	3	1,3	1,2	1,2	1,05	1	1,1
C^+	1,6	1,5	2,5	0,7	0,8	1,7	2,7	3	4,5	1,2	1,4	2	1	0,95	1,7

Energie 140 KeV

Cible	H_2			N_2			Ne			He		
ion secondaire \ ion primaire	CH_4^+	CH_3^+	CH_2^+	CH_4^+	CH_3^+	CH_2^+	CH_4^+	CH_3^+	CH_2^+	CH_4^+	CH_3^+	CH_2^+
CH_2^+	1,4	1,6		2,6	3,5		1,1	1,25		0,85	1,2	
CH^+	1,4	1,5	1,6	2,6	2,2	2,7	1,4	1,2	1,2	1,1	0,85	1,05
C^+	0,75	0,9	1,7	2,6	3,2	4,7	1,3	1,5	2	1,05	0,95	1,8

IV.3 - PARTICULES NEUTRES LEGERES.

IV.3.1 - *MESURE GLOBALE DES COINCIDENCES IONS-PARTICULES NEUTRES LEGERES.*

La méthode de comptage des coïncidences permet de mesurer la section efficace du groupe de réactions $CH_n^+ \longrightarrow CH_{n-p}^+ + \{H\}$.

Dans le domaine d'énergie utilisable (80-140 keV), les variations de la section efficace sont monotones et en accord avec la loi empirique basée sur le critère adiabatique : les sections efficaces des réactions avec perte de beaucoup d'atomes d'hydrogène sont croissantes (V_{max} > 140 keV) tandis que les sections efficaces des réactions avec perte d'un atome d'hydrogène sont constantes ou décroissantes (V_{max} < 80 keV) (figures 18 à 22).

Le rapport $\sigma_{np}^H/\sigma_{np}$ qui caractérise la structure fine de la réaction $CH_n^+ \longrightarrow CH_{n-p}^+$ ne dépend pas de l'énergie. Dans des réactions telles que $CH_4^+ \longrightarrow C^+$, CH^+ et $CH_3^+ \longrightarrow C^+$, le départ de tous les atomes d'hydrogène sous forme d'ions est improbable et les rapports $\sigma_{44}^H/\sigma_{44}$, $\sigma_{43}^H/\sigma_{43}$, $\sigma_{33}^H/\sigma_{33}$ doivent être très voisins de l'unité. La valeur expérimentale, voisine de 0,9, peut être expliquée par la non-détection des atomes d'hydrogène libérés au cours de collisions avant le trou d'entrée de la cible (§ III.6.1).

IV.3.2 - *DETERMINATION DU NOMBRE D'ATOMES D'HYDROGENE A L'AIDE DES SPECTRES D'ENERGIE.*

La méthode de comptage des coïncidences seule ne permet pas de déterminer la quantité d'atomes d'hydrogène libérés puisque des réactions qui libèrent 1, 2, 3 ou 4 atomes d'hydrogène provoquent chacune le comptage d'une seule impulsion sur la voie des particules neutres. La séparation entre ces différentes impulsions, basée sur leur différence d'énergie, est réalisée à l'aide d'une méthode que nous exposons ci-dessous. Pour abréger la rédaction, les impulsions résultant de l'impact de q atomes d'hydrogène seront appelées impulsions (qH).

Si on règle l'appareil pour étudier la réaction $CH_n^+ \longrightarrow CH_{n-1}^+ + H$, on peut observer la réponse du détecteur D_o à des impulsions (1H) (figure 9 a). Si on le règle pour étudier la réaction $CH_n^+ \longrightarrow CH_{n-2}^+ + \{H\}$, on observe la réponse du détecteur D_o à un mélange d'impulsions (1H) et (2H) (figure 9 b, § III.3.3). La réponse de D_o à des impulsions (2H) non perturbées peut être obtenue en soustrayant le spectre de (9 a) de celui de (9 b).

La figure 9 a nous donne l'énergie E_o correspondant au maximum du spectre

(1H). Nous reportons cette valeur sur la figure 9 b . L'ordonnée du spectre (9b) à l'abscisse E_o correspond au maximum du spectre (1H) perturbé par l'aile du spectre (2H). La perturbation due au spectre (2H) est calculée en faisant sur ce spectre les hypothèses suivantes :

a) il est centré autour de l'énergie $2\,E_o$;

b) il est symétrique par rapport à son diamètre.

Connaissant maintenant la valeur du maximum du spectre (1H), on peut reporter ce spectre sur la figure 9 b en appliquant une homothétie au spectre de la figure 9 a . Le spectre (2H) est alors obtenu en retranchant le spectre (1H) du spectre total.

On peut poursuivre le procédé : le spectre (2H) montrant un maximum à une énergie légèrement différente de $2E_o$, on calcule la nouvelle perturbation apportée par le spectre (2H) au spectre (1H) en admettant que le spectre (2H) est symétrique autour de son diamètre, et on recommence la suite des opérations. La modification par rapport au résultat obtenu en une étape est minime. On peut remarquer que les hypothèses faites sur la distribution (2H) n'ont servi qu'à faire un calcul de perturbation.

La même méthode est appliquée de proche en proche aux spectres :

(1H) + (2H) + (3H) et (1H) + (2H) + (3H) + (4H).

La figure 23 représente les spectres d'énergie des particules neutres légères libérées par la dissociation d'ions CH_4^+ de 140 keV sur une cible d'hydrogène, et leur division en spectres purs (1H), (2H), (3H), (4H). Le même travail a été réalisé pour les ions CH_3^+ et CH_2^+.

Pour chaque réaction, on peut ainsi déterminer P_q, proportion des impulsions (qH). Avec la précision de la méthode, on ne décèle pas de variation de P_q lorsqu'on change l'énergie ou lorsqu'on remplace l'hydrogène de la cible par de l'azote.

Nous avons indiqué au tableau IX les valeurs de P_q, $\langle q \rangle = \sum_{q=1}^{p} q\,P_q$ et de $\langle q \rangle\, \sigma_{np}^H$ qui est la section efficace de production d'atomes d'hydrogène en coïncidence avec des ions CH_{n-p}^+. A la différence des autres grandeurs, σ_{np}^H dépend de l'énergie des ions primaires et de la nature de la cible. Les valeurs portées dans le tableau correspondent à des ions primaires de 140 keV arrivant sur une cible d'hydrogène.

L'incertitude sur $\langle q \rangle$ est liée à l'incertitude sur la détermination des surfaces des spectres de la figure 23. Grâce à des compensations partielles, elle n'est pas très élevée.

Si on appelle s_1, s_2, s_3, s_4 la surface de chacun des spectres, on a :

$$\langle q \rangle = 1 \frac{s_1}{\Sigma s_q} + 2 \frac{s_2}{\Sigma s_q} + 3 \frac{s_3}{\Sigma s_q} + 4 \frac{s_4}{\Sigma s_q}$$

L'incertitude sur $\langle q \rangle$ vaut :

$$\delta\langle q \rangle = \frac{\Sigma s_q - s_1}{(\Sigma s_q)^2} \delta s_1 + 2 \frac{\Sigma s_q - s_2}{(\Sigma s_q)^2} \delta s_2 + 3 \frac{\Sigma s_q - s_3}{(\Sigma s_q)^2} \delta s_3 + 4 \frac{\Sigma s_q - s_4}{(\Sigma s_q)^2} \delta s_4$$

On admet que $d s_q = 0{,}2\ s_q$.

En faisant le calcul pour chaque cas particulier, on trouve des valeurs de $\delta\langle q \rangle$ comprises entre 0,1 $\langle q \rangle$ et 0,15 $\langle q \rangle$. Les résultats sont portés dans le tableau IX. L'erreur sur $\langle q \rangle$ se superpose évidemment à toutes les autres causes d'erreur.

TABLEAU IX

Sections efficaces en unités 10^{-16} cm^2

REACTION	σ^H_{np} cible H_2 140 keV	P_1	P_2	P_3	P_4	$\langle q \rangle$	$\sigma(H) = \langle q \rangle \sigma^H_{np}$	$\delta\langle q \rangle$	$\delta\sigma(H)$
$CH_4^+ \longrightarrow CH_3^+ + H$	0,56	1				1	0,56	0	0
$\longrightarrow CH_2^+ + \{H\}$	1,35	0,29	0,71			1,7	2,3	0,2	0,2
$\longrightarrow CH^+ + \{H\}$	1,22	0,105	0,44	0,46		2,35	2,9	0,26	0,32
$\longrightarrow C^+ + \{H\}$	0,62	0,066	0,23	0,38	0,32	3	1,85	0,39	0,24
Total							*7,61*		*0,76*
$CH_3^+ \longrightarrow CH_2^+ + H$	0,95	1				1	0,95	0	0
$\longrightarrow CH^+ + \{H\}$	1	0,3	0,7			1,7	1,7	0,125	0,14
$\longrightarrow C^+ + \{H\}$	0,83	0,19	0,43	0,38		2,2	1,8	0,3	0,25
Total							*4,45*		*0,39*
$CH_2^+ \longrightarrow CH^+ + H$	0,95	1				1	0,95	0	0
$\longrightarrow C^+ + \{H\}$	1,35	0,36	0,64			1,64	2,2	0,17	0,22
Total							*3,15*		*0,22*
$CH^+ \longrightarrow C^+ + H$	1,45	1				1	1,45	0	0

Chapitre V

MESURE DE SECTIONS EFFICACES A L'AIDE DE METHODES BASEES SUR L'INTEGRATION DES SECTIONS EFFICACES DIFFERENTIELLES

Ces méthodes sont appliquées à la détermination de sections efficaces de production de particules neutres légères en coïncidence avec des ions lourds, même si l'exposé ne le précise pas pour éviter les répétitions.

L'intégration de la section efficace différentielle est un procédé, déjà utilisé par Sweetman [44] dans l'étude de la dissociation de H_2^+, qui permet de faire la distinction entre les molécules H_2 et les paires d'atomes d'hydrogène libres. Un premier montage permettant l'étude des sections efficaces différentielles est décrit au § V.1. Ses inconvénients sont une mauvaise résolution angulaire et une assez grande dispersion des mesures aux grands angles, due au bruit de fond. La correction du premier défaut, possible au prix d'une modification profonde de l'appareil, n'aurait pas donné d'informations plus précises sur les sections efficaces totales. Aussi avons-nous imaginé un procédé d'intégration directe de la section efficace différentielle.

V.1 - MESURE DES SECTIONS EFFICACES DIFFERENTIELLES.

V.1.1 - *METHODE DE MESURE - PRECISION.*

On explore la section du faisceau de particules neutres par un plan situé à une distance d = 23 cm du centre de la cible à l'aide d'un diaphragme carré de 0,3 mm de côté constitué par deux fentes perpendiculaires. L'incertitude sur l'angle d'observation α résulte de trois causes :

a) La largeur e ≃ 1 mm du faisceau primaire introduit une incertitude $\Delta\alpha_1 = e/d = 0{,}04$ radian.

b) L'épaisseur ℓ = 10 cm de la cible introduit une incertitude qu'un calcul simple permet de chiffrer à $\Delta\alpha_2 = 0{,}5\ \alpha$.

c) La largeur e' = 0,3 mm du détecteur introduit une incertitude $\Delta\alpha_3 = e'/d$

Les trois incertitudes sont représentées sur un même graphique (figure 24) en fonction de α. L'augmentation de d, qui nécessiterait une modification importante de l'appareil, permettrait de réduire $\Delta\alpha_1$ et $\Delta\alpha_2$; la réduction de $\Delta\alpha_3$ n'est pas possible car elle entraînerait une diminution du rapport signal/bruit. Dans ces expériences, la tension d'accélération des ions est de 100 keV. Les distributions angulaires sont indépendantes de la pression du gaz cible (ici l'azote) lorsqu'elle est comprise entre 10^{-5} et 10^{-4} torr.

V.1.2 - *DISTRIBUTION ANGULAIRE DES ATOMES D'HYDROGENE.*

Pour différents angles d'observation, on compte les impulsions de particules neutres légères et on enregistre leur spectre d'énergie dont un exemple est montré à la figure 25.

Le flux des atomes d'hydrogène à travers le diaphragme est toujours inférieur au centième du flux dans tout l'espace. La probabilité pour que deux atomes d'hydrogène issus d'un même ion traversent ensemble le diaphragme est donc négligeable ; les impulsions (2H) qu'on observe près de l'axe du faisceau sont dues à des molécules H_2. L'étude du spectre d'énergie permet de les retrancher afin d'obtenir la distribution angulaire des atomes H. Les distributions angulaires corrigées sont représentées sur les graphiques de la figure 26.

L'angle maximal de diffusion : 3.10^{-2} radian est voisin de celui qui a été déterminé indirectement [28]. Dans le tableau X, figurent les valeurs des angles de diffusion et des énergies pour les différentes réactions. La précision sur les angles est assez faible ; les valeurs de l'énergie, obtenues en élevant au carré les valeurs de l'angle, ne sont que des ordres de grandeur, comparables aux valeurs obtenues pour des réactions du type $CH_n^+ \longrightarrow CH_{n-p}^+ + [pH]$ [13] [43].

V.1.3 - *DISTRIBUTION ANGULAIRE DES MOLECULES H_2.*

Les spectres d'énergie tels que ceux de la figure 25, réalisés pour chaque réaction, ont révélé l'absence d'impulsions (3H) ou (4H), ce qui signifie qu'aucune molécule H_3 ou H_4 n'est libérée au cours des réactions de dissociation. L'angle limite de diffusion des molécules H_2 est compris entre 7.10^{-3} et $1{,}1.10^{-2}$ radian, ce qui est en accord avec l'angle limite déterminé indirectement [28]. L'énergie cinétique correspondante est de l'ordre de 1 eV. Le rapport entre le nombre de molécules H_2 et le nombre d'atomes H dans l'axe du faisceau, déductible des spectres d'énergie tels que (25), est consigné dans le tableau XI.

TABLEAU X

LARGEUR DES SPECTRES DE DIFFUSION

REACTION	Pic		Aile	
	Angle de diffusion (radians)	Energie (eV)	Angle de diffusion (radians)	Energie (eV)
$CH_4^+ \longrightarrow CH_3^+ + H$	$0,8.10^{-2}$	0,4	$2,6.10^{-2}$	4,2
$\longrightarrow CH_2^+ + H$	$1,1.10^{-2}$	0,75	$2,3.10^{-2}$	3,3
$\longrightarrow CH^+ + H$	$1,3.10^{-2}$	1	$2,7.10^{-2}$	4,4
$\longrightarrow C^+ + H$	$1,2.10^{-2}$	0,9	$2,7.10^{-2}$	4,4
$CH_3^+ \longrightarrow CH_2^+ + H$	$0,8.10^{-2}$	0,4	$2,8.10^{-2}$	5,4
$\longrightarrow CH^+ + H$	$1,1.10^{-2}$	0,8	3.10^{-2}	6
$\longrightarrow C^+ + H$	$1,2.10^{-2}$	1	3.10^{-2}	6
$CH_2^+ \longrightarrow CH^+ + H$	$1,1.10^{-2}$	0,8	$2,7.10^{-2}$	5,3
$\longrightarrow C^+ + H$	$0,7.10^{-2}$	0,4	3.10^{-2}	6,5
$CH^+ \longrightarrow C^+ + H$	1.10^{-2}	0,8	3.10^{-2}	7,5

V.2 - INTEGRATION DIRECTE DES SECTIONS EFFICACES DIFFERENTIELLES.

On veut mesurer en même temps la section efficace différentielle pour tous les angles de diffusion, tout en évitant que deux atomes d'hydrogène non liés provenant d'une seule particule soient comptés comme une molécule d'hydrogène. On parvient à cela en intercalant sur le trajet des particules neutres une grille à faible transparence T.

Les résultats pourront utilement être comparés à ceux du § IV.3 ; aussi le gaz employé comme cible sera le même : l'hydrogène. La méthode n'apporte pas d'enseignements supplémentaires dans l'étude des réactions $CH_n^+ \longrightarrow CH_{n-1}^+ + H$. Elle est particulièrement intéressante dans le cas des réactions $CH_n^+ \rightarrow CH_{n-2}^+ + \{H\}$ qui font intervenir trois processus élémentaires :

$$\text{(a)} \qquad CH_n^+ \longrightarrow CH_{n-2}^+ + H_2 \qquad \sigma_a$$

$$\text{(b)} \qquad CH_n^+ \longrightarrow CH_{n-2}^+ + 2H \qquad \sigma_b$$

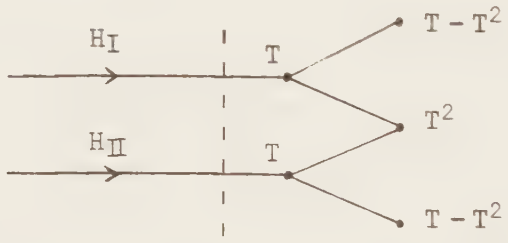
$$\text{(c)} \qquad CH_n^+ \longrightarrow CH_{n-2}^+ + H + H^+ \qquad \sigma_c$$

Le nombre d'impulsions résultant de l'impact de particules neutres légères libérées au cours des réactions (a) et (c) est proportionnel respectivement à $T\,\sigma_a$ et $T\,\sigma_c$.

Le cas de la réaction (b) est plus complexe. Réécrivons-la :

$$CH_n^+ \longrightarrow CH_{n-2}^+ + H_I + H_{II} \qquad (\sigma_b)$$

La probabilité pour que l'atome H_I traverse la grille est T ; de même pour l'atome H_{II}. La probabilité pour qu'ils la traversent ensemble est T^2. Représentons cela sur un diagramme :



grille détecteur

Le détecteur reçoit $2(T - T^2)$ impulsions simples et T^2 impulsions doubles,

soit au total $2T(1 - \frac{T}{2})$ impulsions, que nous ne cherchons pas pour l'instant à discriminer selon leur amplitude.

Le nombre d'impulsions comptées par D_o est proportionnel à :

$$N = T\,\sigma_c + T\,\sigma_a + 2T(1 - \frac{T}{2})\,\sigma_b = T\left[\sigma_c + \sigma_a + 2\,\sigma_b - T\,\sigma_b\right]$$

Dans la mesure où on peut négliger le terme en T dans le crochet, le rapport N/T est proportionnel au nombre de particules (H ou H_2) libérées au cours de la réaction. La transparence de la grille ne peut être excessivement réduite, mais on peut tourner la difficulté en effectuant des mesures avec différentes valeurs de T et en extrapolant vers T = 0. La figure 27 montre les valeurs de N/T obtenues pour T = 100%, T = 25%, T = 7%. La surestimation de N/T pour T = 7% est due à l'augmentation relative du comptage des coïncidences fortuites.

Le cas des réactions libérant plus de deux atomes d'hydrogène neutres est plus complexe. Les calculs, que nous ne reproduisons pas ici, montrent que l'extrapolation de N/T vers T = 0 n'est possible que pour de faibles valeurs de T car des termes en T^2 et T^3 apparaissent ; la précision est évidemment moins bonne.

On définit un nombre <q'>, proportionnel au nombre de particules (H ou H_2) par analogie au nombre <q>, proportionnel au nombre d'atomes d'hydrogène, liés ou non (§ IV.3.2). Leur différence <q"> est proportionnelle au nombre de molécules d'hydrogène. La précision sur ce nombre, obtenu par différence entre deux nombres voisins, étant assez faible, il est satisfaisant de constater qu'il est positif et du même ordre de grandeur que celui qu'on obtient par une autre méthode (tableau XI).

V.3 - DETERMINATION DU NOMBRE DE MOLECULES H_2 A L'AIDE DES SPECTRES D'ENERGIE.

On compare les spectres d'énergie réalisés sans grille (§ IV.3) et ceux réalisés avec une grille de transparence T = 7%.

La méthode ne permet une séparation complète que pour les réactions du type $CH^+ \longrightarrow CH^+_{n-2} + \{H\}$.

Avec une grille de transparence T, le nombre d'impulsions (2H) est proportionnel à : $T\,\sigma_a + T^2\sigma_b$, le nombre d'impulsions (1H) proportionnel à : $T\,\sigma_c + 2T(1-T)\sigma_b$. Le rapport de ces deux nombres, qu'on peut déduire de l'observation du spectre d'énergie, vaut :

$$r_1 = \frac{\sigma_a + T\,\sigma_b}{\sigma_c + 2(1-T)\sigma_b}$$

On a déterminé au § IV.3 les rapports $r_2 = \sigma_c/\sigma^H_{np}$ et $r_3 = (\sigma_a + \sigma_b)/\sigma^H_{np}$ ainsi que σ^H_{np}.

Les trois équations permettent de déterminer les valeurs de σ_a, σ_b, σ_c, inscrites au tableau XI où figure également une quantité intéressante : $\sigma_a/(2\sigma_b + \sigma_c)$ qui est le rapport du nombre de molécules d'hydrogène au nombre d'atomes d'hydrogène. Ce rapport, qui est ici obtenu d'après les valeurs de σ_a, σ_b, σ_c, pourrait également être obtenu en extrapolant $r_1(T)$ vers $T = 0$ si la résolution du détecteur était suffisante pour permettre des mesures précises de $r_1(T)$.

Le rapport σ_a/σ_b est à peu près le même pour tous les ions primaires : 0,3 environ. Cela signifie que sur toutes les paires (2H) qui sont libérées, le quart environ se recombine pendant ou après la rupture des liaisons C-H.

Pour les réactions plus complexes : $CH_n^+ \longrightarrow CH_{n-p}^+ + \{H\}$, $p > 2$, on sait seulement que le rapport du nombre de molécules d'hydrogène au nombre d'atomes libres est inférieur à r_1. Pour l'ensemble des réactions, ce rapport est vraisemblablement compris entre 0,1 et 0,2.

Cela peut être rapproché d'une autre expérience, mentionnée en I.2.3 b) , d'après laquelle la production globale de molécules d'hydrogène à partir d'ions CH_3^+ et CH_4^+ est de l'ordre du dixième de la production d'atomes d'hydrogène [13]. Notons que cette expérience tient compte, non seulement des atomes et molécules d'hydrogène libérés dans des réactions du type $CH_n^+ \longrightarrow CH_{n-p}^+ + \{H\}$, mais également de ceux qui sont libérés dans des réactions telles que :

$$CH_n^+ + e \longrightarrow CH_{n-p} + \{H\}$$

V.4 - DISCUSSION DES RESULTATS DE V.

V.4.1 - *SYNTHESE.*

a) La dispersion des molécules H_2 est faible et semble indépendante de la réaction qui les produit.

b) Trois réactions ont été mieux étudiées que les autres ; nous les classons dans l'ordre : $CH_4^+ \longrightarrow CH_2^+ + \{H\}$; $CH_3^+ \longrightarrow CH^+ + \{H\}$; $CH_2^+ \longrightarrow C^+ + \{H\}$.

- $\sigma(H_2)/\sigma(H)$ dans tout l'espace est constant ;
- $\sigma(H_2)/\sigma(H)$ dans l'axe du faisceau croît ;
- la dispersion des atomes d'hydrogène croît.

c) $\sigma(H_2)/\sigma(H)$ dans l'axe du faisceau est le même pour les trois réactions : $CH_4^+ \longrightarrow C^+ + \{H\}$; $CH_3^+ \longrightarrow C^+ + \{H\}$; $CH_2^+ \longrightarrow C^+ + \{H\}$. La diffusion des atomes d'hydrogène produits au cours d'une de ces réactions ou de la réaction $CH^+ \longrightarrow C^+ + H$ est sensiblement identique.

V.4.2 - *INTERPRETATION.*

a) $\sigma(H_2)/\sigma(H)$ dans tout l'espace est le même pour les trois réactions : $CH_4^+ \longrightarrow CH_2^+ + \{H\}$; $CH_3^+ \longrightarrow CH^+ + \{H\}$; $CH_2^+ \longrightarrow C^+ + \{H\}$. Les molécules H_2 peuvent provenir d'atomes H qui se recombinent ultérieurement. Cela est possible si l'intervalle de temps qui sépare la rupture des deux liaisons C-H est inférieur au temps nécessaire pour que la recombinaison soit possible.

Elles peuvent également provenir de l'excitation de deux électrons vers une orbitale liante entre les deux atomes d'hydrogène et anti-liante entre ces atomes et l'atome de carbone.

Dans un cas comme dans l'autre, $\sigma(H_2)/\sigma(H)$ dépend de l'angle H-C-H. Cet angle est pratiquement le même pour des ions CH_4^+, CH_3^+, CH_2^+ ayant les symétries : T_d ou C_{3v}, C_{3v}, C_{2v}.

b) D'après la théorie du quasi-équilibre, sommairement exposée dans l'appendice, l'énergie interne acquise par le projectile au cours d'une collision se répartit entre l'énergie cinétique de translation des fragments et leur énergie de vibration. L'énergie cinétique moyenne des atomes d'hydrogène libérés est donc d'autant plus élevée que l'ion restant est plus simple et cela est particulièrement marqué lorsque cet ion est C^+. Par contre, les fragments H_2 peuvent emporter de l'énergie sous forme vibrationnelle ; cela explique que leur dispersion angulaire soit faible et dépende peu de la nature de l'autre fragment CH_{n-p}^+.

TABLEAU XI

STRUCTURE FINE DES REACTIONS

REACTION	$CH_4^+ \longrightarrow$			$CH_3^+ \longrightarrow$		$CH_2^+ \longrightarrow$	
	$CH_2^+ + [2H]$	$CH^+ + [3H]$	$C^+ + [4H]$	$CH^+ + [2H]$	$C^+ + [3H]$	$C^+ + [2H]$	
$\sigma(H_2)/\sigma(H)$ axe	0,35	0,40	0,66	0,55	0,68	0,69	①
$\frac{N}{T} = \langle q' \rangle$ T = 25%	1,4	1,85	2,16	1,34	1,82	1,32	②
T = 7%	1,54	1,94	2,24	1,46	1,91	1,44	②
T = 0	1,56	1,98	2,27	1,48	1,96	1,44	②
$\langle q \rangle$	1,7	2,35	3	1,7	2,2	1,64	③
$\langle q'' \rangle = \langle q \rangle - \langle q' \rangle$ *	0,14	0,37	0,73	0,22	0,24	0,2	④
$\sigma(H_2)/\sigma(H)$ global **	0,1	0,14	0,3	0,14	0,12	0,14	④
r_1 ‡	0,18	0,19	0,31	0,14	0,19	0,15	⑤
r_2	0,29			0,30		0,36	⑤
r_3	0,71			0,7		0,64	⑤
σ_a/σ_{np}^H	0,19			0,15		0,17	⑤
σ_b/σ_{np}^H	0,52			0,55		0,47	⑤
σ_c/σ_{np}^H	0,29			0,30		0,36	⑤
$\frac{\sigma_a}{2\sigma_b + \sigma_c} = \frac{\sigma(H_2)}{\sigma(H)}$ global +	0,14			0,11		0,13	⑤

* } Ces valeurs ne sont que des ordres de grandeur
** }

** Ces valeurs peuvent être comparées à celles marquées +, plus précises ou, à défaut, à celles marquées ‡ qui ne sont que des ordres de grandeur certainement surestimés.

METHODES UTILISEES POUR OBTENIR LES RESULTATS DU TABLEAU XI

(1) Spectres d'énergie des particules passant à travers un diaphragme étroit.

(2) Utilisation de comptage avec grilles à faible transparence et extrapolation vers $T = 0$.

(3) Spectres d'énergie des particules dans tout l'espace.

(4) Combinaison des méthodes (2) et (3) : soustraction.

(5) Combinaison entre spectres d'énergie dans tout l'espace et spectres d'énergie à travers une grille.

Chapitre VI

MESURE DES SECTIONS EFFICACES D'ECHANGE DE CHARGE DE L'ION C^+

Un grand nombre de sections efficaces d'échange de charge avec des cibles et des projectiles divers ont été mesurées et ont permis d'éprouver les théories proposées. Nos mesures constituent un appoint à cet ensemble d'expériences.

Une théorie semi-empirique, due à Massey [53], présente avec l'ensemble des résultats expérimentaux un accord raisonnable, qui peut encore être amélioré en apportant quelques corrections, tout en gardant l'idée de base [46].

Appelant a une longueur caractéristique d'interaction dite *"paramètre adiabatique"*, ΔE la différence d'énergie entre l'état initial (projectile chargé, cible neutre) et l'état final (projectile neutre, cible chargée), v la vitesse relative et h la constante de Planck, on dit que la réaction est quasi-adiabatique quand le temps de passage dans le domaine d'interaction a/v est beaucoup plus grand que le temps de réaction $h/\Delta E$. Cela peut s'écrire :

$$\frac{a|\Delta E|}{hv} \gg 1$$

La section efficace d'échange de charge est faible dans le cas quasi-adiabatique ; elle est faible également dans le cas contraire : $a|\Delta E|/hv \ll 1$.

Le *"critère adiabatique"* postule que la section efficace est maximale pour une vitesse v maximale telle que : $a|\Delta E|/hv_{max} \simeq 1$.

Le paramètre adiabatique a vaut 8 Å pour la plupart des collisions atome-atome [38] [46].

Dans le cas des collisions ion atomique - atome, Drukarev [45] a calculé la position du maximum de la section efficace en utilisant l'approximation de Born pour décrire l'excitation de la cible (formule 1 de l'appendice) et les fonctions radiales de Slater pour décrire les orbitales atomiques. Appelant respectivement E_i et E_f les énergies de liaison de l'électron externe atomique et de l'électron

capturé par l'ion, il montre que la position du maximum peut être déterminée dans deux cas :

a) Si $\sqrt{E_i} \gg \sqrt{E_f}$, v_{max} est proportionnel à $\sqrt{|E_i - E_f|}$. (C'est le cas où l'électron est capturé dans un état faiblement lié).

b) Si $|\sqrt{E_i} - \sqrt{E_f}| \ll \sqrt{E_i}$, le critère de Massey s'applique.

La plupart des réactions d'échange de charge, dont celles de C^+ sur les gaz rares, appartiennent au cas b), ce qui explique le succès du *"critère adiabatique"*. L'auteur cite des expériences appartenant au cas a) qui s'accordent bien avec la théorie.

Les graphiques de la figure 28 représentent les variations des sections efficaces de la réaction $C^+ \longrightarrow C$ en fonction de la vitesse du projectile (les abscisses sont graduées en $V^{1/2}$). Les mesures aux énergies supérieures à 40 keV ($V^{1/2} > 200$) sont les nôtres ; les mesures aux énergies inférieures sont dues à Gilbody et Hasted [38] et Sherwin [47].

Le raccordement des courbes autour de la valeur commune de la vitesse est satisfaisant, la légère différence pouvant être attribuée à l'erreur systématique commise dans notre expérience pour les basses énergies (§ III.6.2).

L'échange de charge sur les cibles d'argon et d'hydrogène a été étudié dans une gamme d'énergie (0,03 keV à 140 keV) suffisamment étendue pour permettre l'observation d'un maximum. Pour l'argon, ce maximum est situé au voisinage de 40 keV, comme l'avaient indiqué Gilbody et Hasted en s'appuyant sur leurs résultats expérimentaux. Pour l'hydrogène, il est situé au voisinage de 90 keV.

L'échange de charge sur les cibles d'hélium, de néon et d'azote a été étudié dans une gamme d'énergie (40-140 keV) trop limitée pour permettre la détermination du maximum ; on peut seulement dire que ce maximum est atteint pour une énergie supérieure à 140 keV avec une cible d'hélium, supérieure à 80 keV avec une cible de néon, comprise entre 40 et 140 keV avec une cible d'azote.

Dans le tableau XII, sont consignées les données numériques relatives à l'échange de charge de C^+ sur différentes cibles. Les cibles sont classées suivant l'ordre V_{max} croissant, V_{max} étant la tension d'accélération pour laquelle la section efficace est maximale. V_{max} calculé résulte de l'application sans correction du "critère adiabatique". Les valeurs des sections efficaces d'échange de charge sur le xénon et le krypton sont empruntées à Gilbody et Hasted [39].Les

valeurs numériques des énergies d'ionisation des atomes ont été relevées dans le livre de Field et Franklin [14].

L'énergie d'ionisation des molécules dépend de l'état de l'ion moléculaire. Les valeurs figurant dans le tableau sont les énergies d'ionisation verticales des molécules N_2 et H_2 déterminées à l'aide de courbes d'énergie trouvées dans [48]. Les états de l'ion moléculaire pris en considération sont, d'une part, les trois premiers états stables de l'ion N_2^+, d'autre part l'état stable et l'état dissociatif de l'ion H_2^+.

D'après le critère adiabatique, les réactions qui laissent l'ion H_2^+ dans son état dissociatif se produisent surtout à énergie élevée (500 keV) et leur contribution est faible.

TABLEAU XII

Cible	Xe	Kr	Ar	H_2	N_2	Ne	He
V_{max} pour σ_{00} (keV)	2	29	40	90	40 à 140	> 80	> 140
E_i (eV)	12,13	14	15,8	15,6 28	15,5 17 18,5	21,5	24,5
ΔE (eV)	0,87	2,74	4,5	4,3 16,7	4,2 5,7 7,2	10,2	12,2
V_{max} calculé	1,8	18	45	40 540	40 80 120	250	420
σ_{00} max / molécule	44	20	15	10	12	4	> 2
σ_{00} max / atome	"	"	"	5	6	"	"
σ_{00}max/molécule × ΔE (10^{-16}cm^2 × eV)	38	55	67,5	43 167	50 68 86	41	>25

La production d'ions N_2^+ dans chacun des trois états est maximale respectivement pour des énergies de 40, 80 et 120 keV. Cela explique bien la constance de l'ensemble des trois réactions entre 40 et 140 keV.

L'ensemble des expériences montre que :

a) le critère adiabatique est assez bien vérifié ;

b) si on appelle σ_{max} la section efficace maximale par molécule de la cible, on constate que le produit $\sigma_{max}\ \Delta E$ est à peu près constant, donc que σ_{max} varie comme $1/\Delta E$.

Signalons que cette variation ne se retrouve pas systématiquement si on choisit d'autres projectiles que C^+ [49].

Chapitre VII

CONCLUSION

Les réactions induites par collision, qui ont fait l'objet de mesures détaillées dans le cas où les ions incidents sont diatomiques, n'ont encore été étudiées que de façon succinte pour des ions polyatomiques.

Ce travail constitue l'étude la plus complète des réactions d'ions polyatomiques avec des cibles gazeuses.

1 - *Nous avons mesuré les sections efficaces des réactions :*

$$CH_n^+ \longrightarrow CH_{n-p}^+ + [pH]$$

2 - *Nous avons mesuré les sections efficaces de production de particules neutres lourdes.*

Six cibles de gaz purs ayant été utilisées pour ces deux expériences, nous avons pu dégager des lois systématiques.

3 - *Nous avons développé un ensemble de méthodes permettant l'étude détaillée des dissociations d'ions complexes.*

3.1 - Les dissociations en deux particules peuvent être étudiées grâce à la méthode des coïncidences.

On sépare ainsi les deux réactions :

$$CH_n^+ \longrightarrow CH_{n-1}^+ + H$$

$$CH_n^+ \longrightarrow CH_{n-1}^+ + H^+$$

3.2 - Deux mesures ne suffisent pas pour étudier la dissociation en plus de deux particules. La séparation selon leur énergie permet de distinguer entre les impulsions à 1, 2, 3 ou 4 atomes d'hydrogène et de mesurer la section efficace de production d'atomes d'hydrogène.

3.3 - Une méthode originale a permis une étude détaillée des réactions :

$CH_n^+ \longrightarrow CH_{n-2}^+ + \{H\}$ et en particulier de faire la distinction entre les réactions produisant soit deux atomes d'hydrogène isolés, soit une molécule H_2. Elle consiste à interposer une grille à faible transparence T. Les molécules H_2 qui traversent restent sous forme moléculaire, mais les atomes d'hydrogène d'un couple (2H) ont une faible probabilité de traverser ensemble la grille.

3.4 - Sans permettre l'étude complète des diverses réactions dans lesquelles plus de deux atomes d'hydrogène sont libérés, cette méthode donne des informations intéressantes.

4 - *Nous avons également étudié l'énergie cinétique libérée au cours de réactions de dissociation.*

La méthode, originale elle aussi, utilise la distribution angulaire d'atomes d'hydrogène en coïncidence avec des ions lourds. Si elle est moins précise que la mesure électrostatique ou électromagnétique de l'énergie, elle permet une meilleure séparation entre les diverses réactions. On a pu ainsi vérifier que les réactions conduisant à la formation d'atomes isolés libéraient davantage d'énergie que les autres, ce qui était prévisible puisque l'énergie excédentaire est entièrement libérée sous forme d'énergie cinétique.

BIBLIOGRAPHIE

[1] J. GUIDINI, Thèse Paris 1961.

[2] [3] [4] Abstracts of papers VIe I.C.P.E.A.C. Boston 1969,
V.V. AFROSIMOV et al., p. 114 ;
R.L. SMICK et W.W. SMITH, p. 136 ;
G. THOMSON et al., p. 738.

[5] S.E. KUPRIYANOV et al., Sov. Phys., J.E.T.P., 3, 459, (1956).

[6] C.E. MELTON et H.M. ROSENSTOCK, J. Chem. Phys., 26, n° 3, 568, (1957).

[7] S.E. KUPRIYANOV, Kinetics and Catalysis, 6, n° 3, 460, (1965).

[8] S.E. KUPRIYANOV et A.A. PEROV, Sov. Phys. Techn. Phys., 9, n° 7, 1018, (1965).

[9] S.E. KUPRIYANOV et A.A. PEROV, Russian J. Phys. Chem., 39, 7, 871, (1965).

[10] S.E. KUPRIYANOV, Sov. Phys. Techn. Phys., 11, n° 12, 1614, (1967).

[11] S.E. KUPRIYANOV et A.A. PEROV, Sov. Phys. Techn. Phys., 8, n° 7, 618, (1964).

[12] S.E. KUPRIYANOV et A.A. PEROV, Russian J. Phys. Chem., 42, n° 4, 447, (1968).

[13] J. GUIDINI, A. JULIENNE, M. ROUSSEL et F.P.G. VALCKX, IIIe Colloque National sur la Physique des Collisions Atomiques et Electroniques, Toulouse 14-16 avril 1969.

[14] F.H. FIELD et J.L. FRANKLIN, Electron impact phenomena and the properties of gaseous ions, Academic Press Inc. (1964).

[15] J.L. FRANKLIN, P.M. HIERL et D.A. WHAN, J. Chem. Phys., 47, n° 9, 3148, (1967).

[16] K.E. Mc CULLOH, T.E. SHARP et H.M. ROSENSTOCK, J. Chem. Phys., 42, n° 10, 3501, (1965).

[17] [18] [19] [20] *

[21] R. CAUDANO et J.M. DELFOSSE, J. Phys. B (Proc. Phys. Soc.)sér. 2 , vol. 1 , 813, (1968).

[22] F.P.G. VALCKX et P. VERVEER, J. Phys., 27, 480, (1966).

[23] D.K. GIBSON et J. LOS, Physica, 35, 258, (1967).

[24] M. VOGLER et W. SEIBT, Z. Physik, 210, 337, (1968).

[25] T.F. MORAN, F.C. PETTY et A.F. HEDRICK, J. Chem. Phys., 51, 2112, (1969).

[26] J. DURUP, P. FOURNIER et D. PHAM, Int. J. Mass. Spectr. Ion Phys., 2, 311, (1969).

[27] G.W. Mc CLURE, Phys. Rev., 140, n° 3A, 769, (1965).

[28] J. GUIDINI, M. ROUSSEL et F.P. VALCKX, Note interne 1064, Association Euratom-C.E.A., D. Ph. P.F.C., (1970).

[29] A. VALANCE, Thèse de 3e cycle, Paris, 1968.

[30] P.M. STIER et C.F. BARNETT, Phys. Rev., 103, 896, (1956).

[31] F.L. RIBE, Phys. Rev., 83, 1217, (1951).

[32] R.K. CURRAN et T.M. DONAHUE, Office of Naval Research, Techn. Report O.N.R.-8.

[33] J.B.H. STEDEFORD et J.B. HASTED, Proc. Roy. Soc., A227, 466, (1955).

[34] F. SCHWIRTZKE, Z. Physik, 157, 510, (1960).

[35] Ya.M. FOGEL, L.I. KRUPNIK et B.G. SAFRONOV, Sov. Phys., J.E.T.P., 1, 415, (1955).

[36] G.W. Mc CLURE, Phys. Rev., 148, n° 1, 47, (1966).

[37] S.K. ALLISON et M. GARCIA-MUNOZ dans Atomic and Molecular Processes, D.R. BATES, éd. Academic Press, (1962).

[38] H.B. GILBODY et J.B. HASTED, Proc. Roy. Soc., A238, 334, (1956).

[39] G.J. LOCKWOOD, Phys. Rev., 187, 161, (1969).

[40] J.B. HASTED, Proc. Roy. Soc., A212, 235, (1952).

[41] V.V. AFROSIMOV, R.N. IL'IN et N.V. FEDORENKO, Sov. Phys., J.E.T.P., 3, 2080, (1958).

[42] A.D. BAKER et al., Int. J. Mass. Spectr. Ion Phys., 1, 285, (1968).

[43] A. JULIENNE, Thèse Paris, à paraître.

[44] D.R. SWEETMAN, Proc. Roy. Soc., A256, 416, (1960).

[45] C.F. DRUKAREV, Sov. Phys., J.E.T.P., 25, n° 2, 326, (1967).

[46] J.B. HASTED et A.R. LEE, Proc. Phys. Soc., 72, 702, (1962).

[47] C.W. SHERWIN, Phys. Rev., 57, 814, (1940).

[48] H.S.W. MASSEY et E.H.S. BURHOP, Electronic and ionic impact phenomena, Oxford Clarendon Press (1969).

[49] N.V. FEDORENKO et V.A. BELYAEV, Sov. Phys., J.E.T.P., 37, n° 6, 1276, (1960).

[53] H.S.W.MASSEY - Rept. Prog. Phys. 12 248 (1949).

RESULTATS PARTIELS DE NOTRE LABORATOIRE

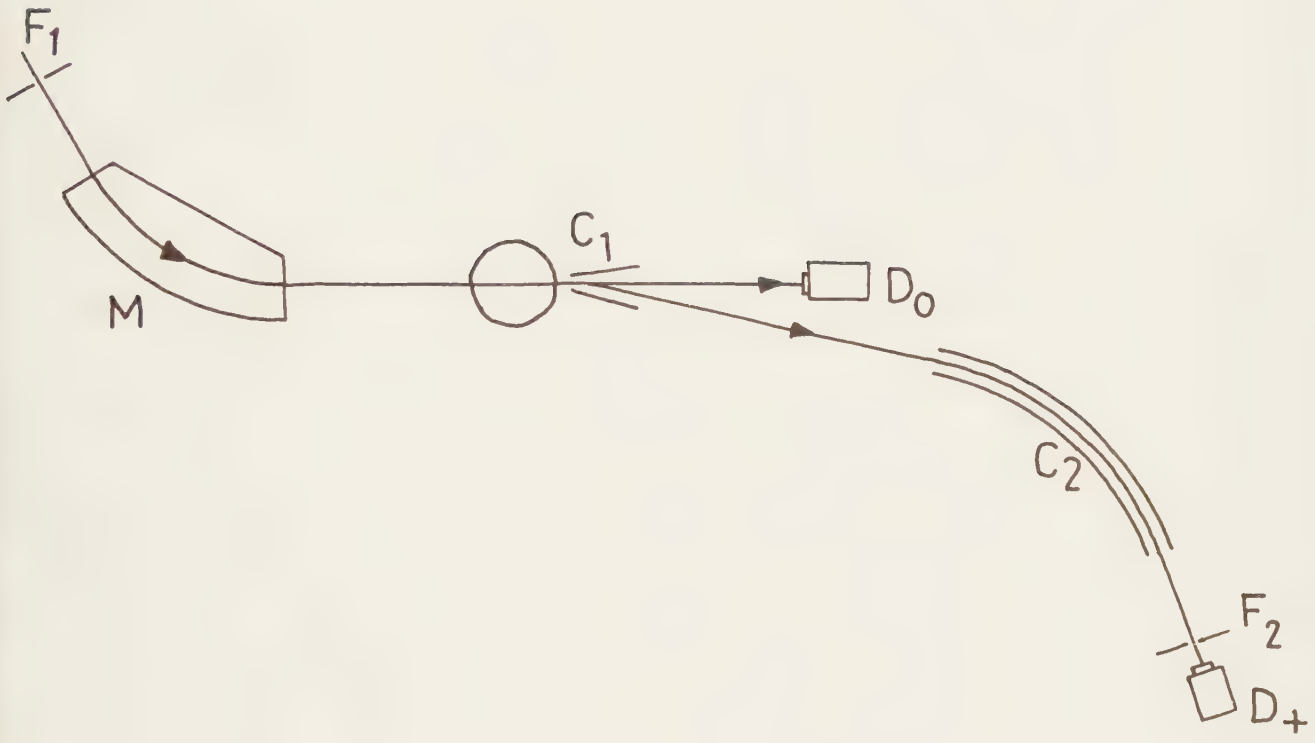
AYANT FAIT L'OBJET DE PUBLICATIONS :

[50] R. DOLINKUE, Thèse de 3ème cycle, Orsay, (1970).

[51] R. DOLINKUE, J. GUIDINI, M. ROUSSEL et F.P.G. VALCKX, IVe Colloque National sur les Collisions Atomiques et Electroniques, Brest, mai 1970.

[52] R. DOLINKUE, J. GUIDINI, M. ROUSSEL et F.P.G. VALCKX, C.R. Acad. Sci. Paris, 271B, 324, (1970).

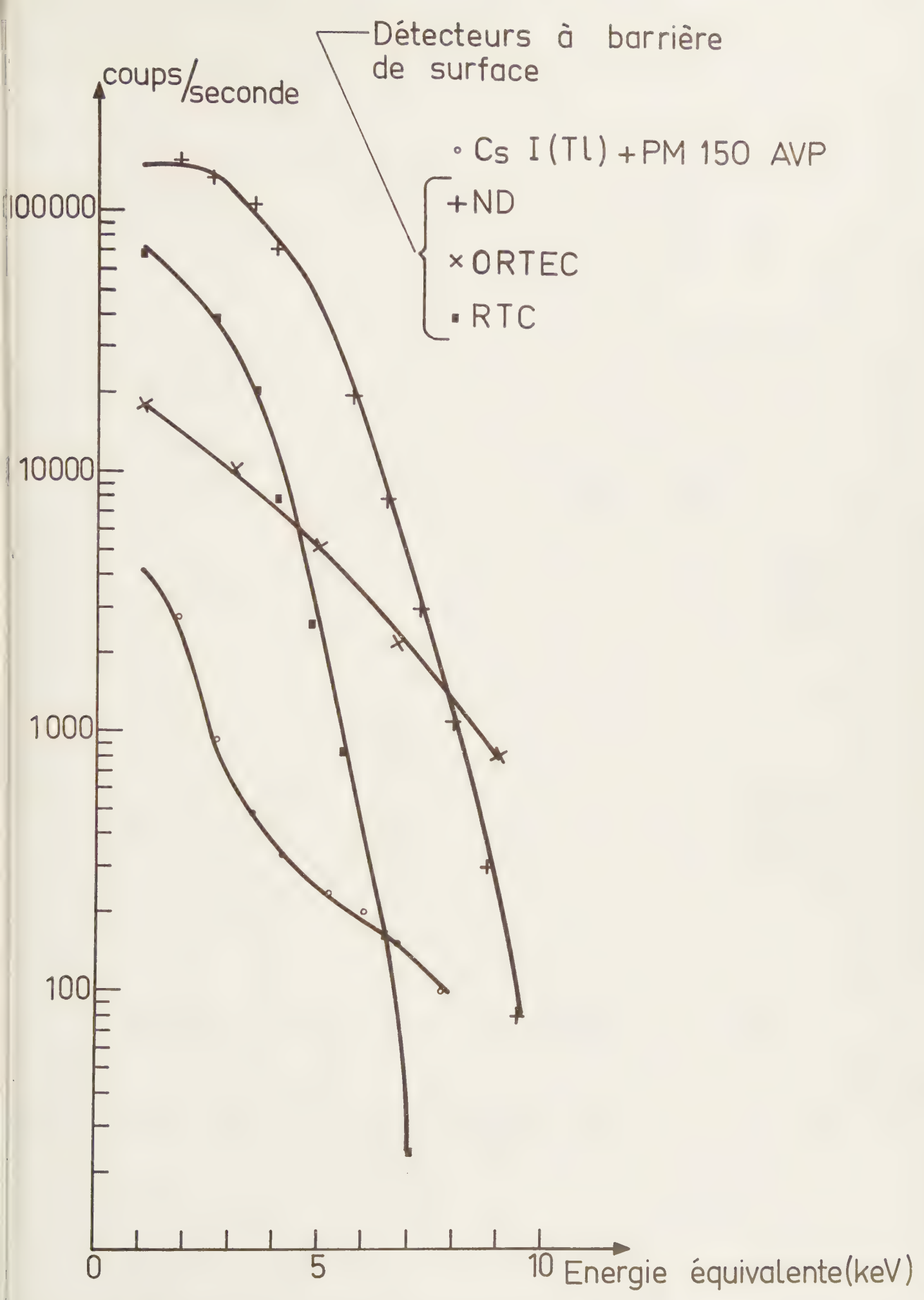
* *Suite à une erreur de numérotation, ces références n'existent pas.*



- FIG.1 -

ANALYSE ET DETECTION DES PARTICULES

Fig. 2 - Pression dans l'analyseur (+) et dans l'enceinte (o) en fonction de la pression dans la cible.



-FIG.3- BRUIT DE FOND DES DETECTEURS

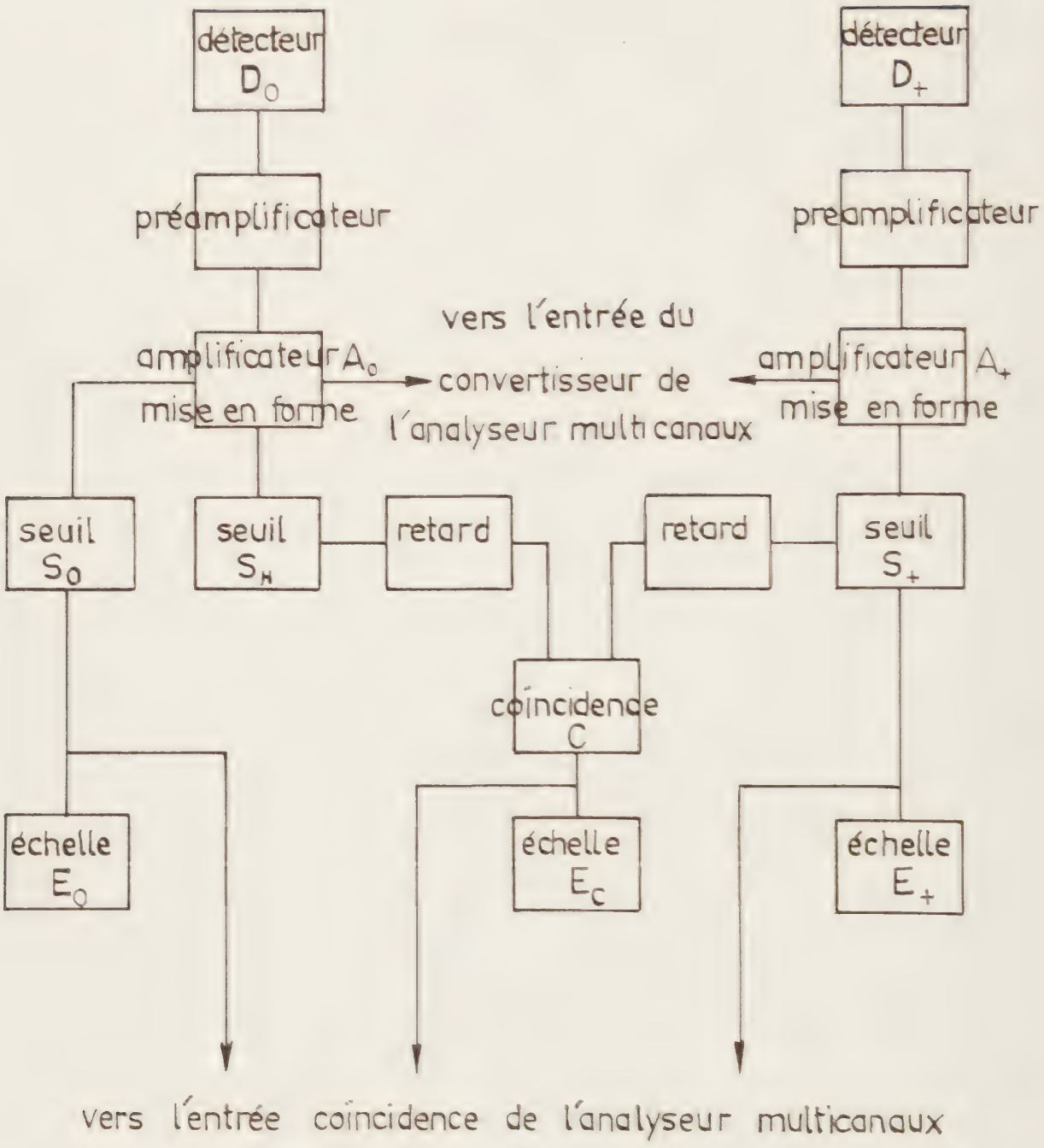


_FIG.4 _SCHEMA DE PRINCIPE DE L'ENSEMBLE ÉLECTRONIQUE DE COMPTAGE

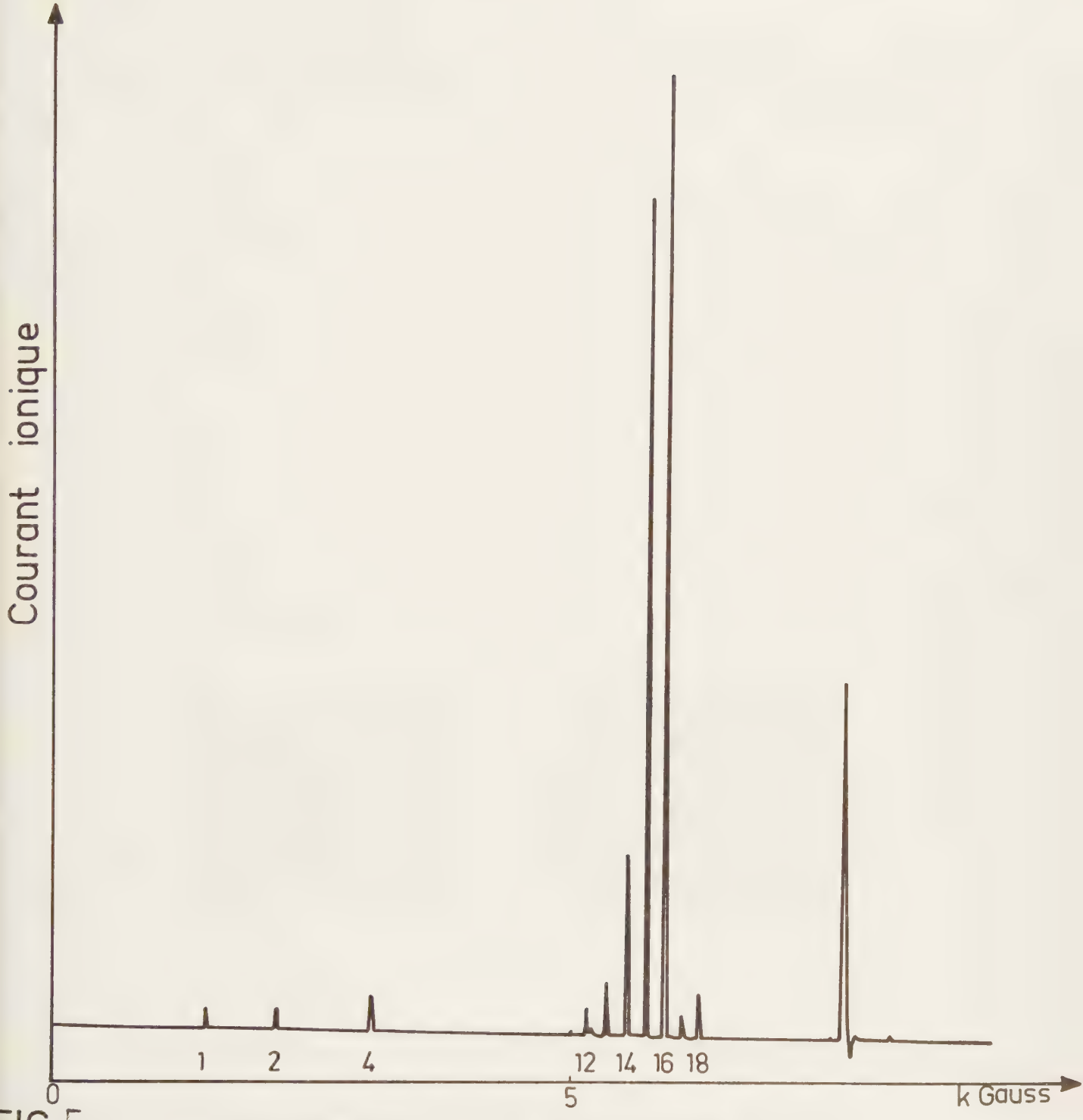


FIG.5- SPECTRE DE MASSE

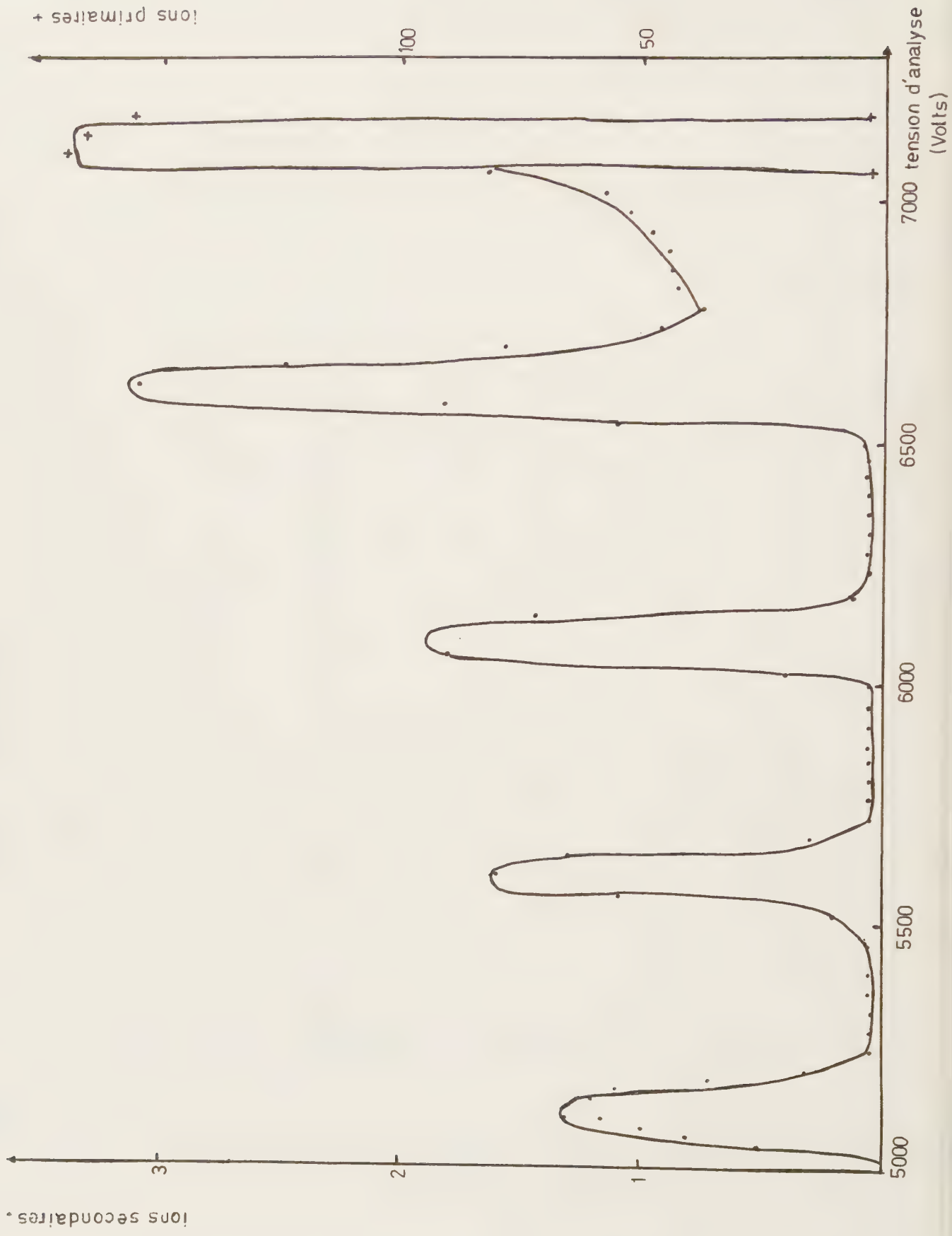


Fig. 6 - Analyse des ions de décomposition de CH_4^+ - Energie de l'ion primaire : 80 keV.

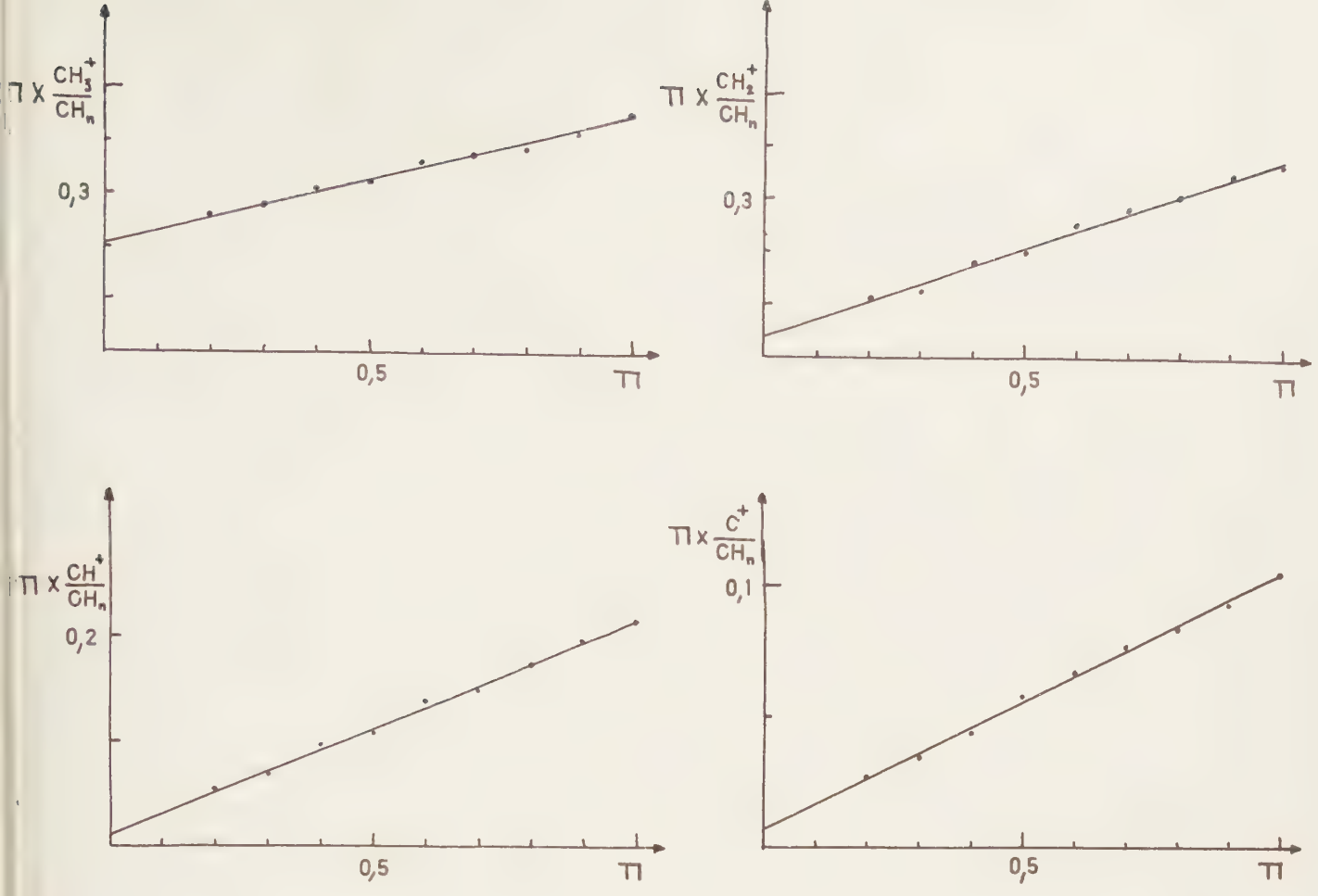
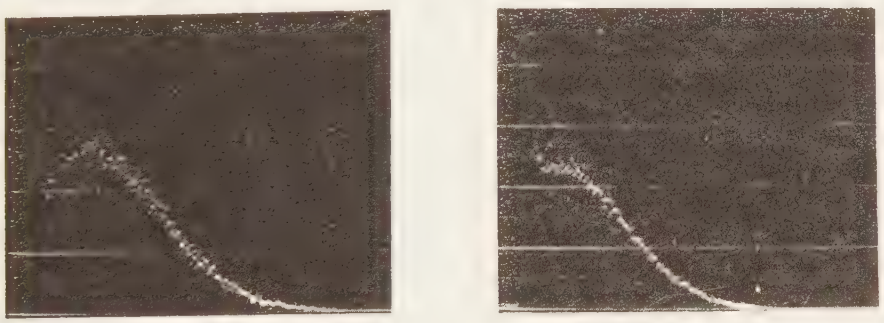
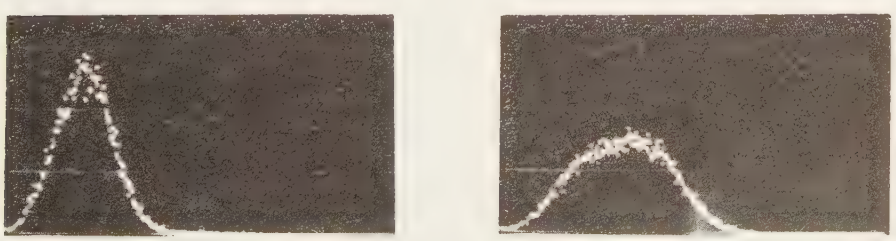


Fig. 7 - CORRECTION DES IONS PARASITES POUR LES QUATRE FAISCEAUX ISSUS DE CH_4^+ - ENERGIE 60 keV CIBLE HYDROGENE.



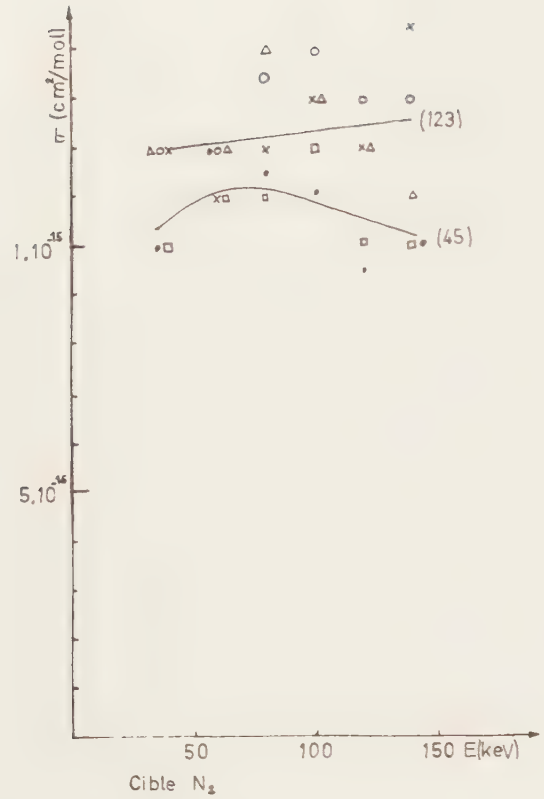
CH_4^+ 40 keV $\qquad$ C^+ 30 keV

Fig. 8 - Spectres d'énergie d'ions CH_4^+ et d'ions C^+ provenant de leur décomposition.

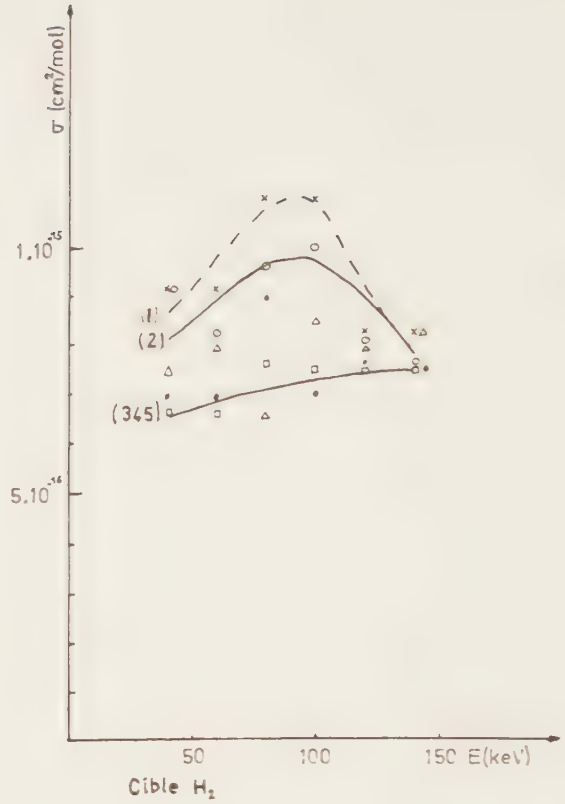


$CH_4^+ \rightarrow CH_3^+ + H$ $\qquad$ $CH_4^+ \rightarrow CH_2^+ + \{H\}$

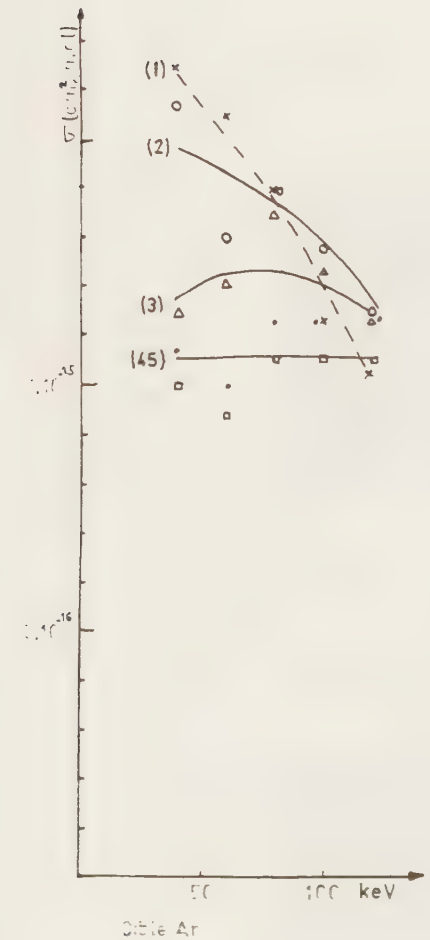
Fig. 9 - Spectres d'énergie des particules neutres légères issues d'un faisceau hydrocarboné d'énergie 140 keV



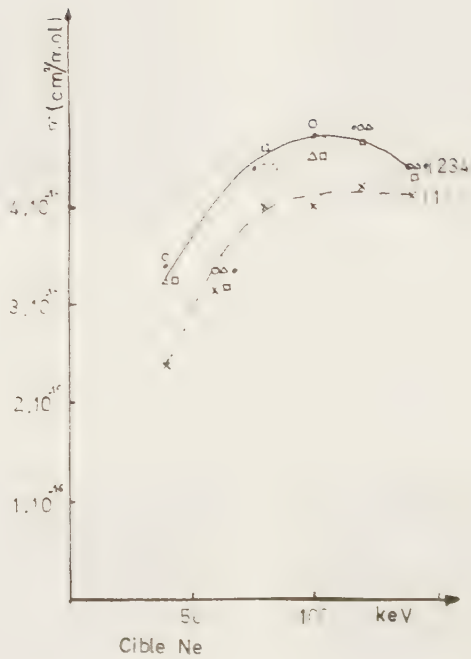
Cible N_2



Cible H_2



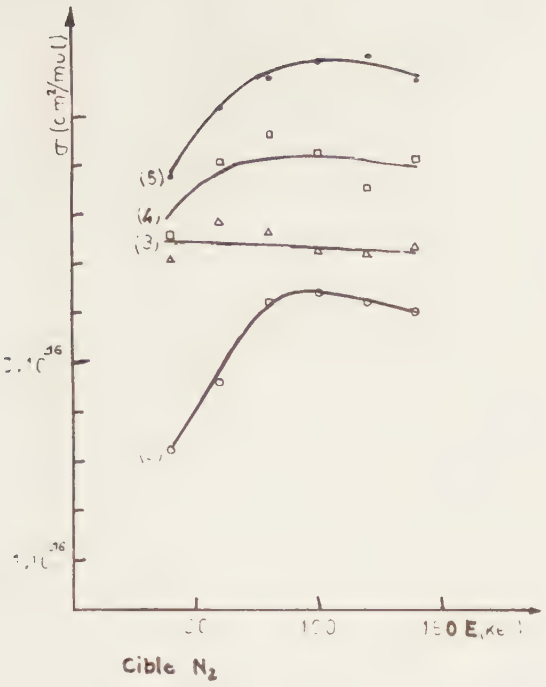
Cible Ar



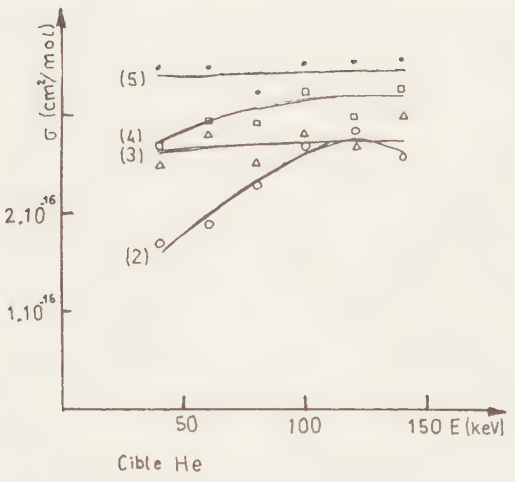
Cible Ne

Cible He

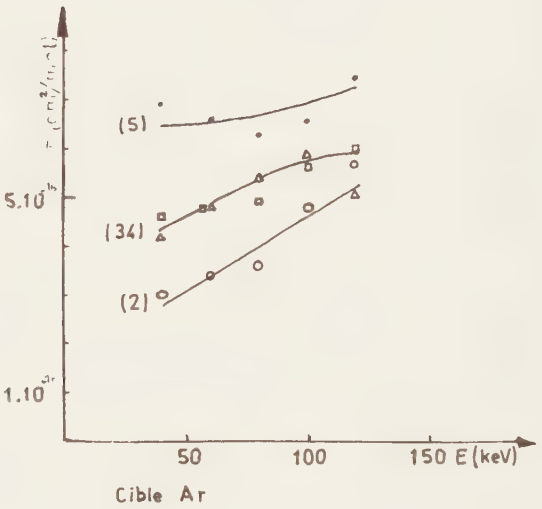
Fig.10 - PRODUCTION GLOBALE DE PARTICULES NEUTRES LOURDES
ION PRIMAIRE : • (5) CH_4^+ ; ▫ (4) CH_3^+ ; △ (3) CH_2^+ ; ○ (2) CH^+ ; × (1) C^+



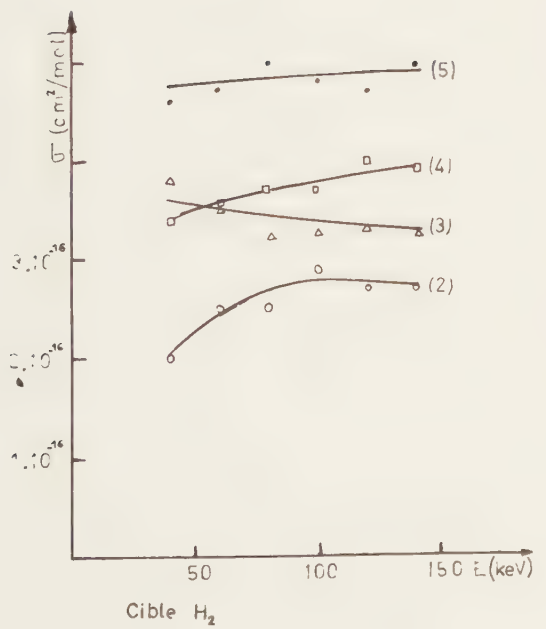
Cible N_2



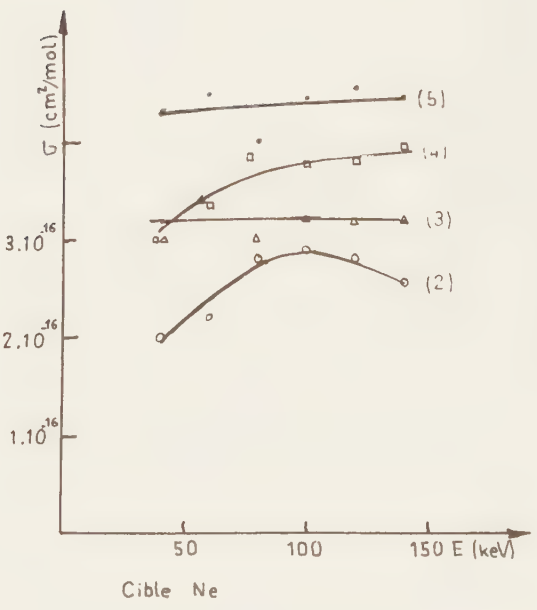
Cible He



Cible Ar



Cible H_2



Cible Ne

Fig. **11** - PRODUCTION GLOBALE D'IONS LOURDS - ION PRIMAIRE : • (5) CH_4^+ , □ (4) CH_3^+ ; △ (3) CH_2^+ ; ○ (2) CH^+ .

Fig. 12 - Variation des sections efficaces en fonction du numéro atomique de la cible.

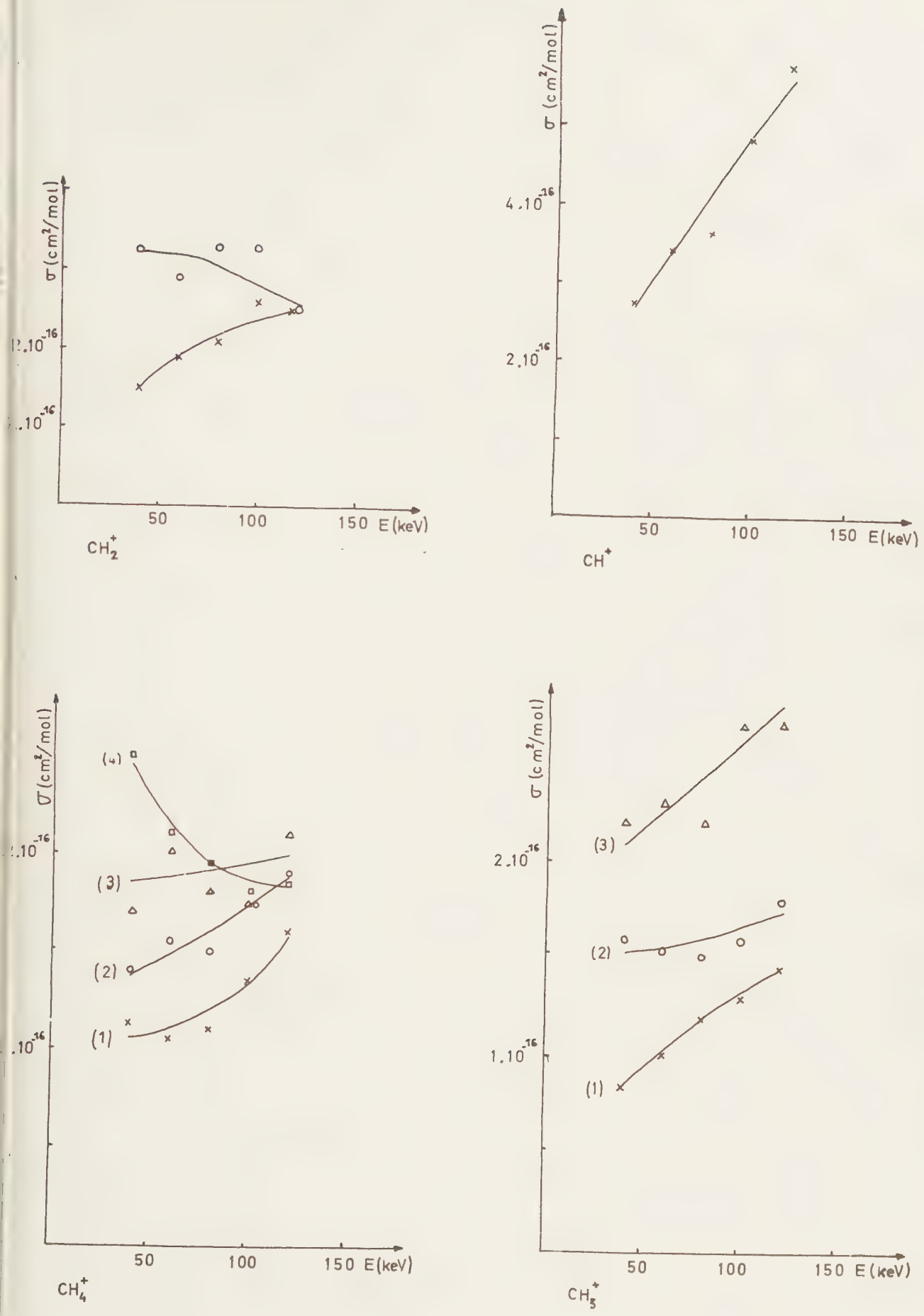
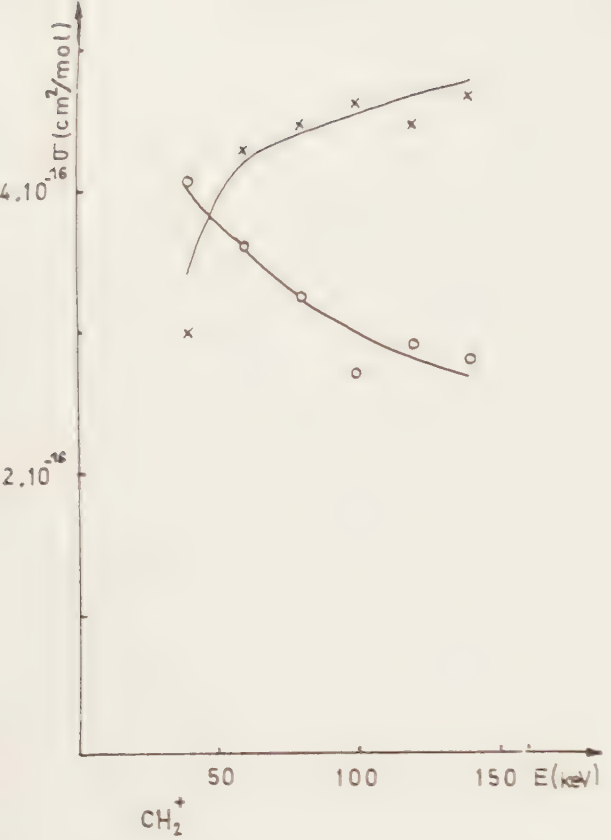
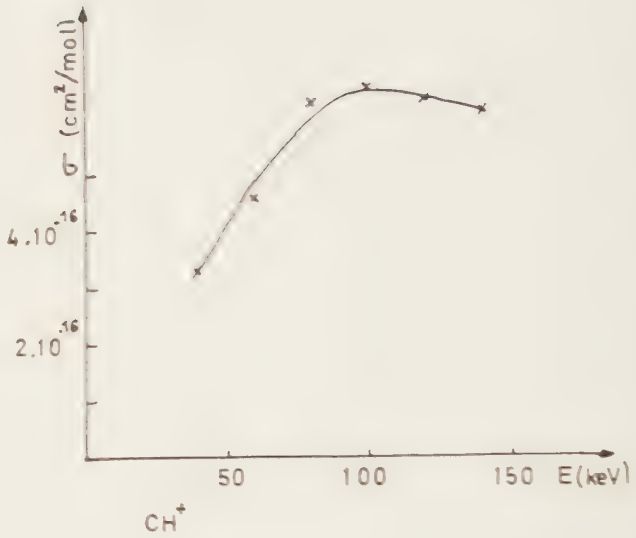
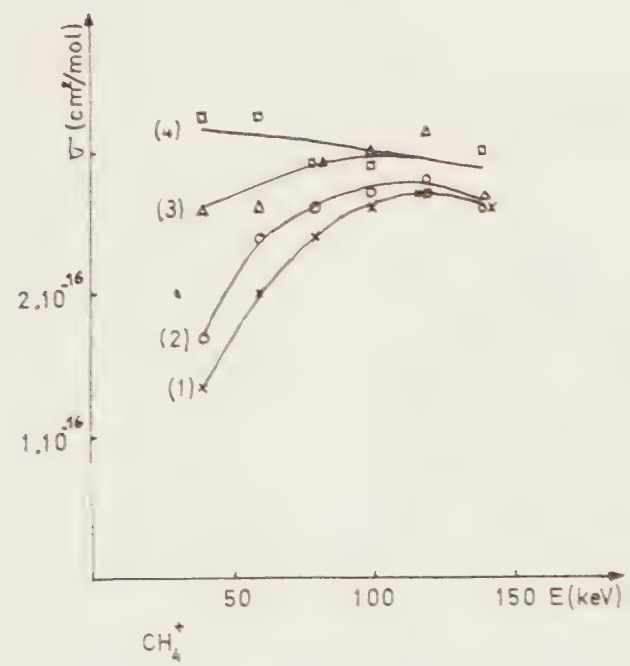


Fig.13 - PRODUCTION D'IONS LOURDS - CIBLE ARGON - ION PRIMAIRE INDIQUE SOUS CHAQUE GRAPHIQUE
ION SECONDAIRE : □ (4) CH_3^+ ; △ (3) CH_2^+ ; o (2) CH^+ ; x (1) C^+.







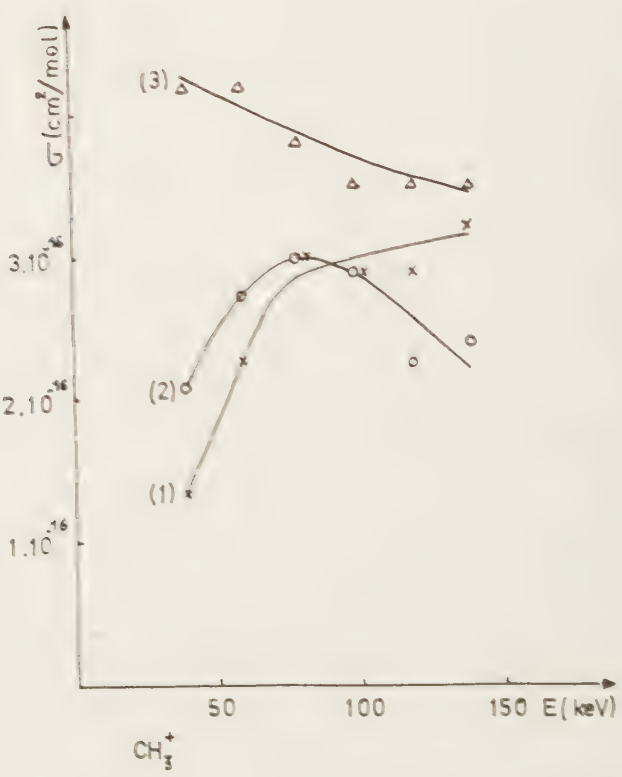


Fig.14 - PRODUCTION D IONS LOURDS - CIBLE AZOTE - ION PRIMAIRE INDIQUE SOUS CHAQUE GRAPH
ION SECONDAIRE : □ (4) CH_3^- ; △ (3) CH_2^- ; o (2) CH^- ; x (1) C^-

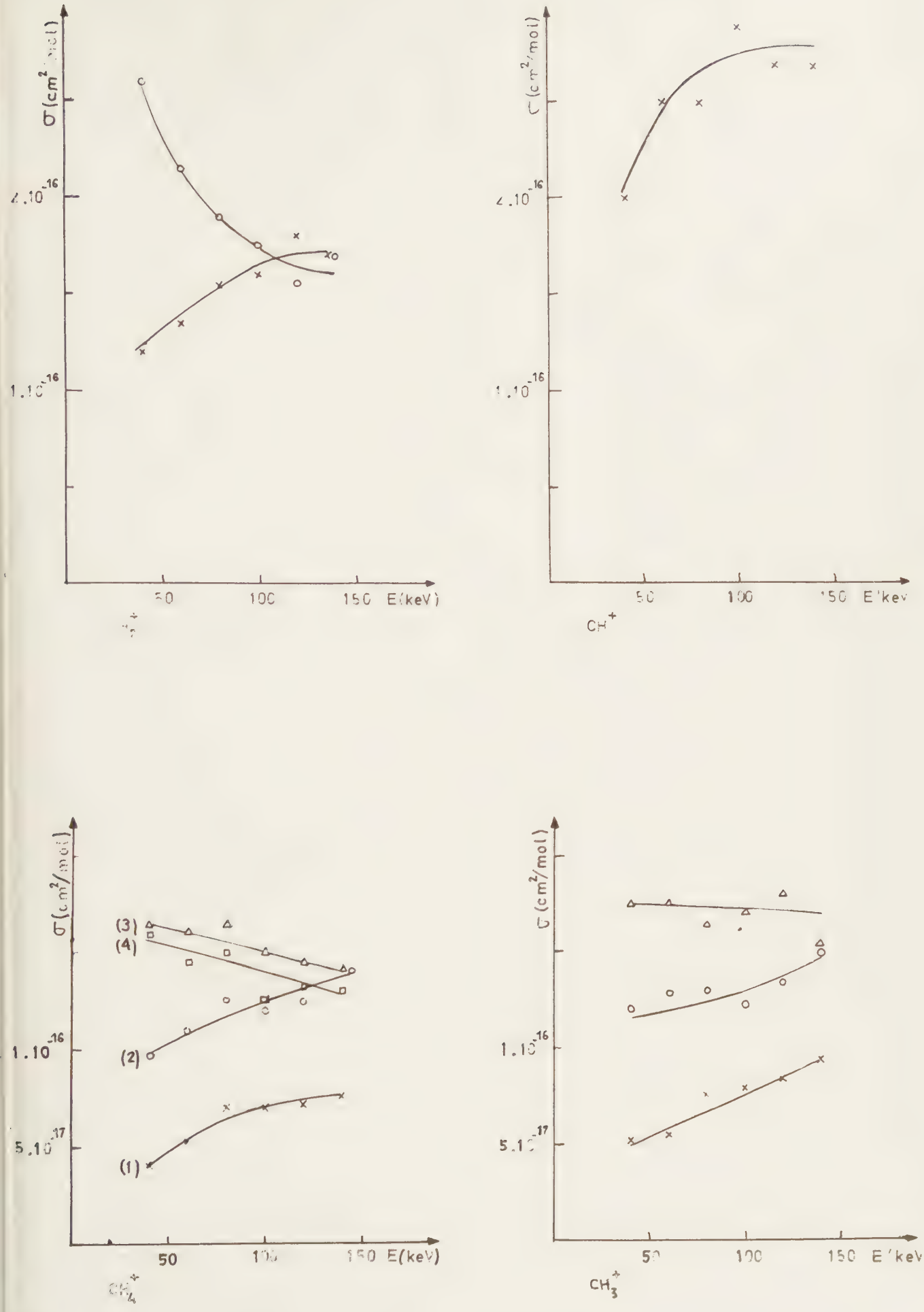
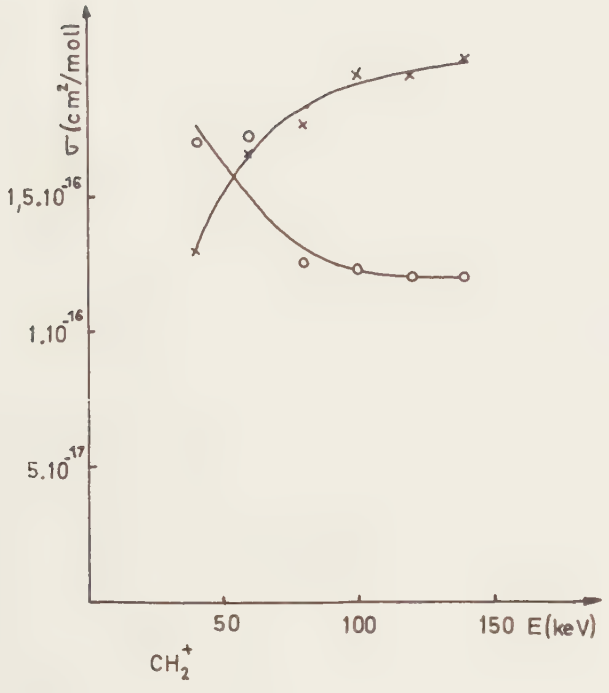
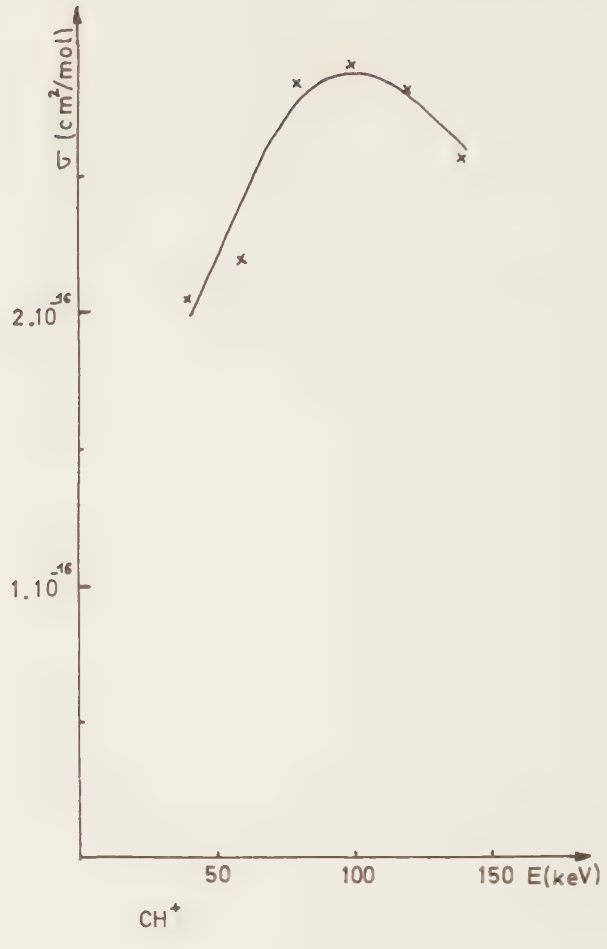
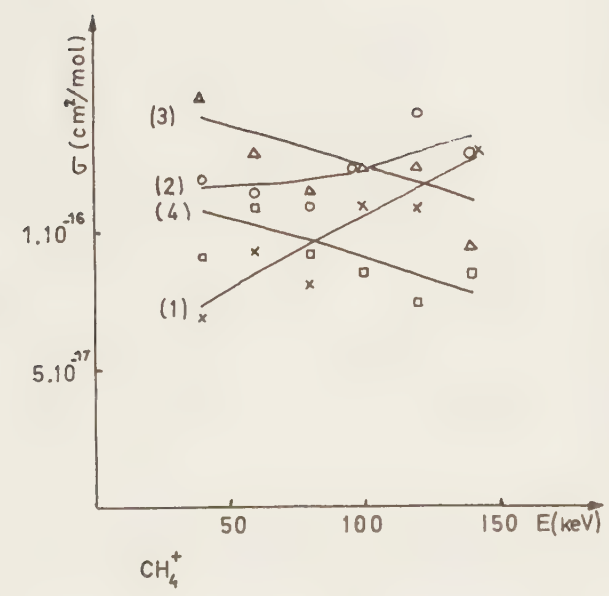


Fig.15 - PRODUCTION D'IONS LOURDS - CIBLE HYDROGENE - ION PRIMAIRE INDIQUE SOUS CHAQUE GRAPHIQUE ION SECONDAIRE : □(4) CH_3^+ , Δ(3) CH_2^- ; o (2) CH^- ; x (1) C^-







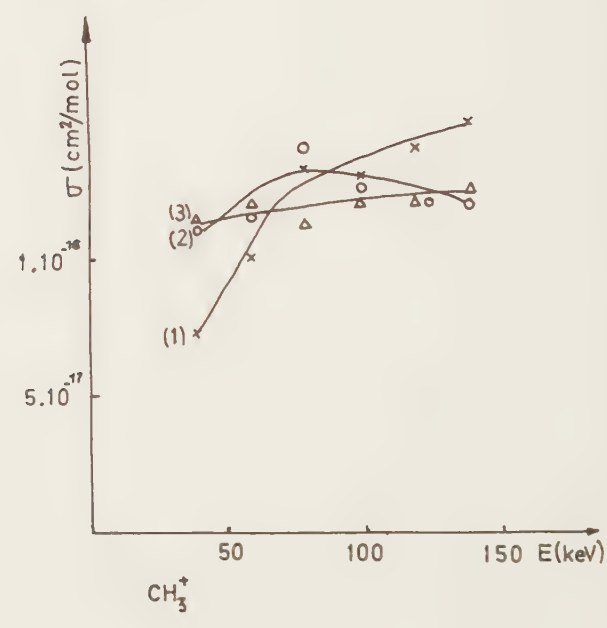


Fig. 16 - PRODUCTION D'IONS LOURDS - CIBLE NEON - ION PRIMAIRE INDIQUE SOUS CHAQUE GRAPHIQUE
ION SECONDAIRE : ◻ (4) CH_3^+ ; △ (3) CH_2^+ ; ○ (2) CH^+ ; × (1) C^+

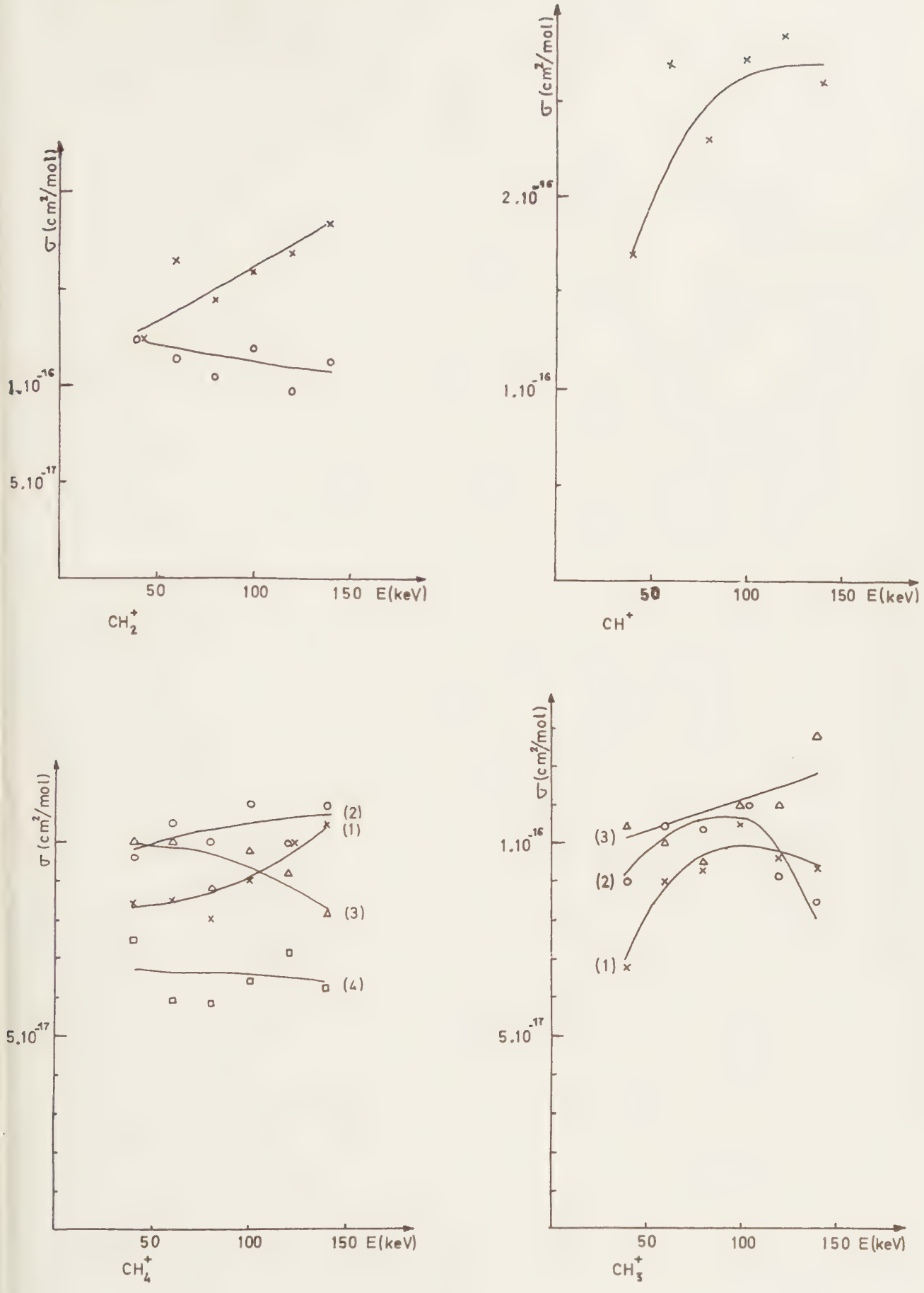


Fig.17 - PRODUCTION D'IONS LOURDS - CIBLE HELIUM - ION PRIMAIRE INDIQUE SOUS CHAQUE GRAPHIQUE
ION SECONDAIRE : ▫ (4) CH_3^+ ; △ (3) CH_2^+ ; ○ (2) CH^+ ; × (1) C^+

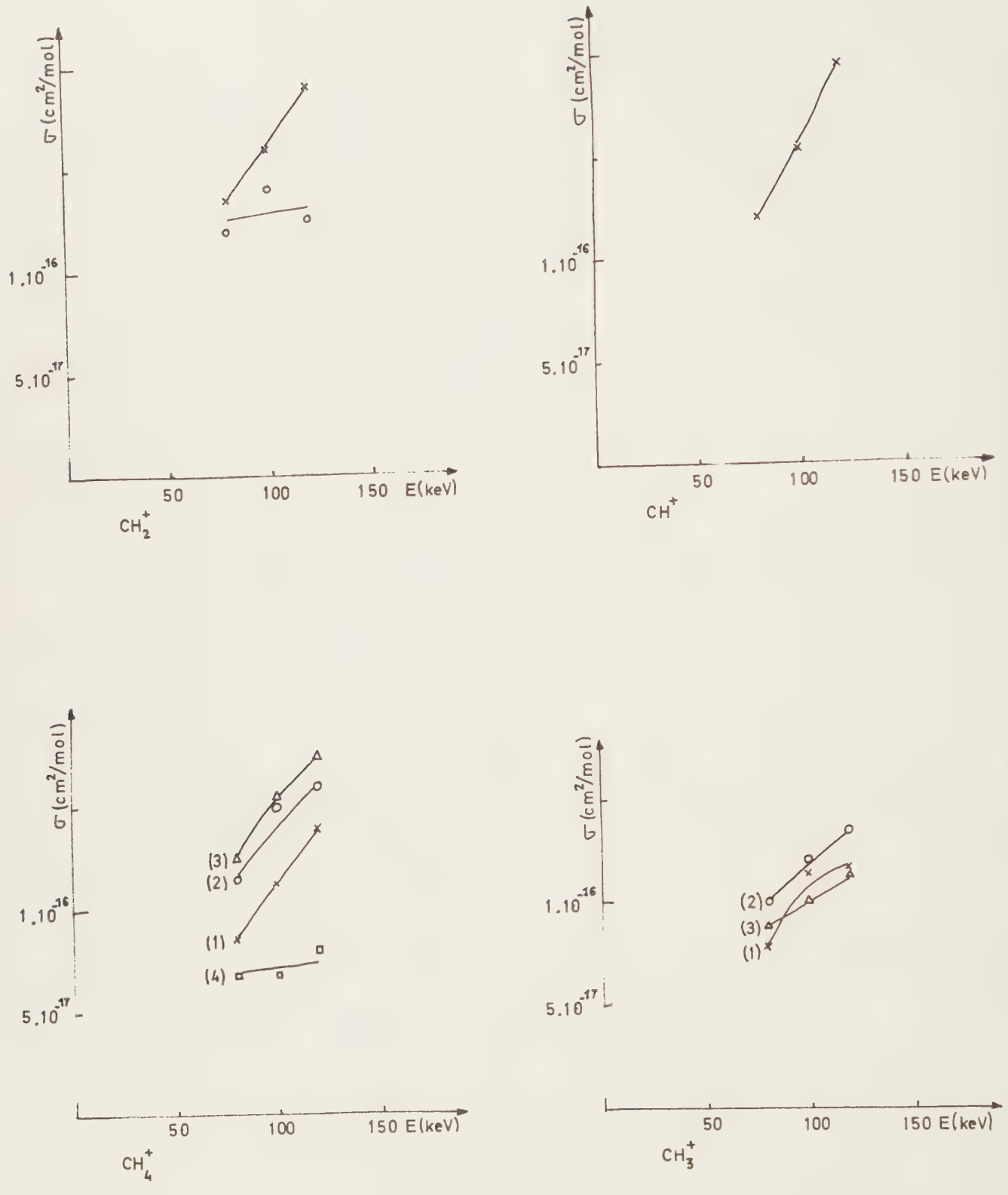


Fig.18 - PARTICULES NEUTRES EN COINCIDENCE AVEC DES IONS LOURDS - CIBLE ARGON - ION PRIMAIR INDIQUE SOUS CHAQUE GRAPHIQUE - ION SECONDAIRE : □(4) CH_3^+ ; △(3) CH_2^+ ; ○(2) CH^+ ; × (1) C^+.

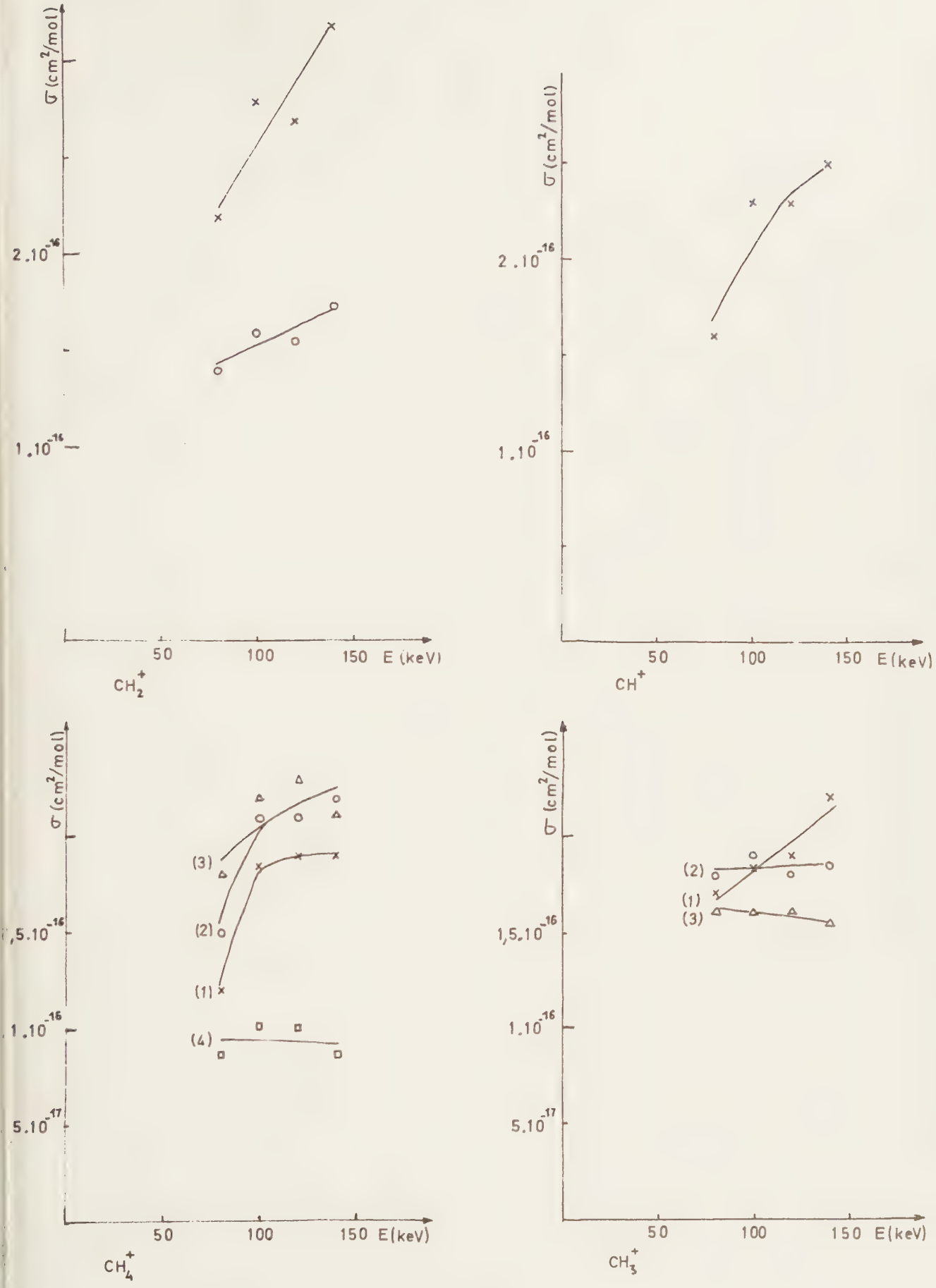


Fig.19 - PARITUCLES NEUTRES EN COINCIDENCE AVEC DES IONS LOURDS - CIBLE AZOTE - ION PRIMAIRE INDIQUE SOUS CHAQUE GRAPHIQUE - ION SECONDAIRE : □ (4)CH_3^+ ; △(3)CH_2^+ ; o (2)CH^+ ; x (1) C^+

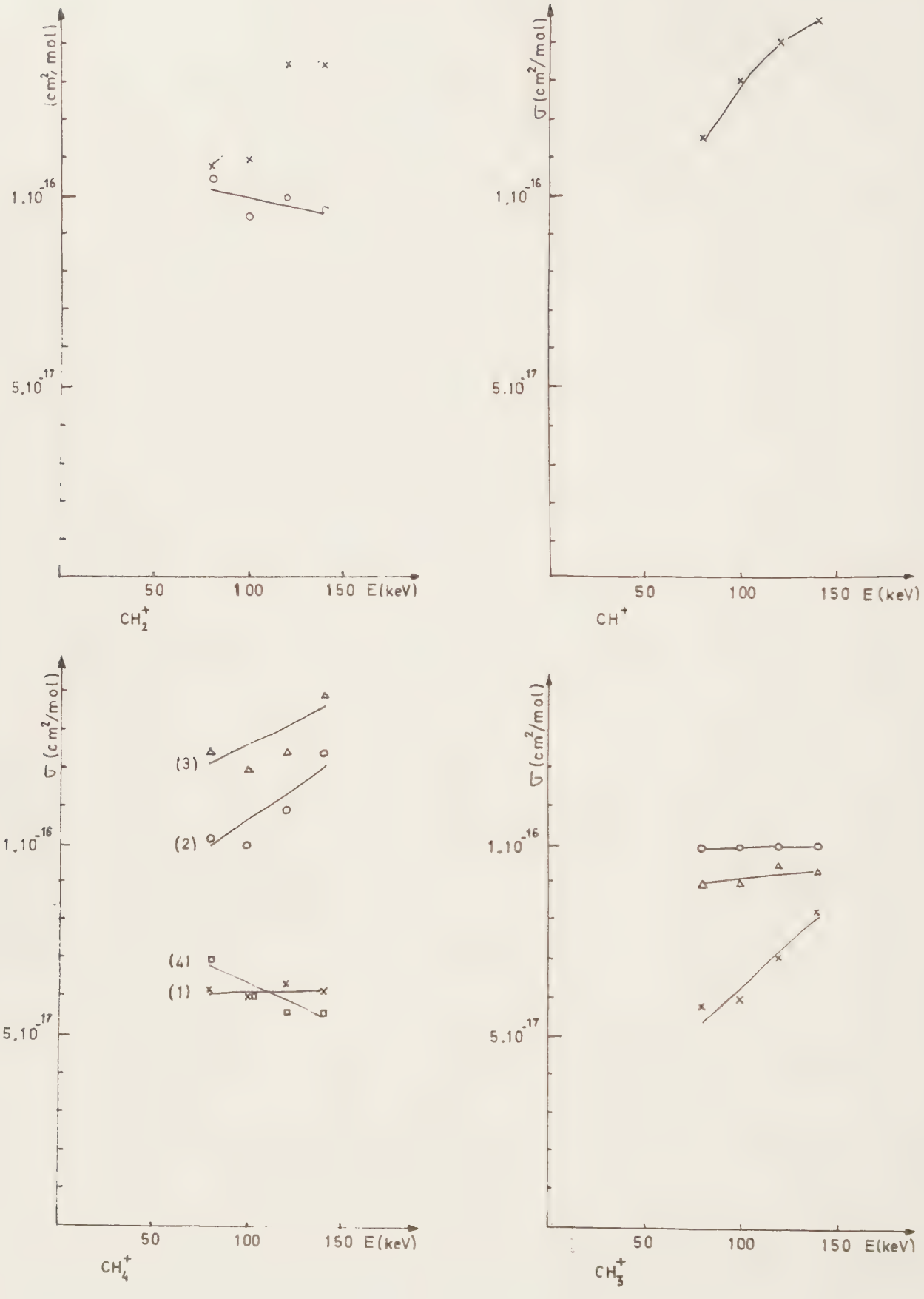


Fig.20 - PARTICULES NEUTRES EN COINCIDENCE AVEC DES IONS LOURDS - CIBLE HYDROGENE - ION PRIMAIR
INDIQUE SOUS CHAQUE GRAPHIQUE - ION SECONDAIRE : □(4)CH_3^+ ; △(3)CH_2^+ ; ○ (2) CH^+; × (1) C^+

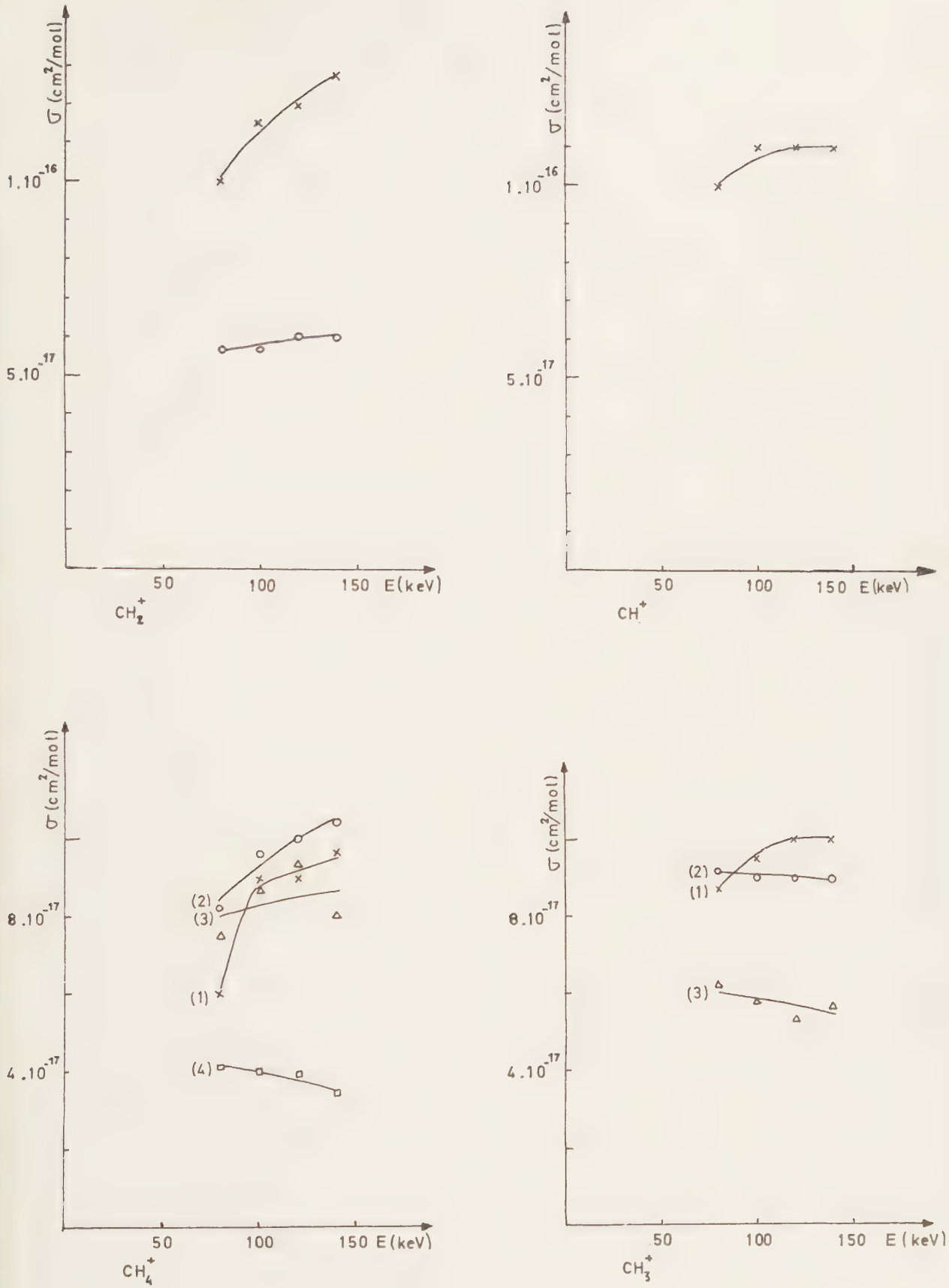


Fig.21 - PARTICULES NEUTRES EN COINCIDENCE AVEC DES IONS LOURDS - CIBLE NEON - ION PRIMAIRE INDIQUE SOUS CHAQUE GRAPHIQUE - ION SECONDAIRE : □ (4)CH_3^+ ; Δ (3)CH_2^+ ; o (2)CH^+ ; x (1)C^+

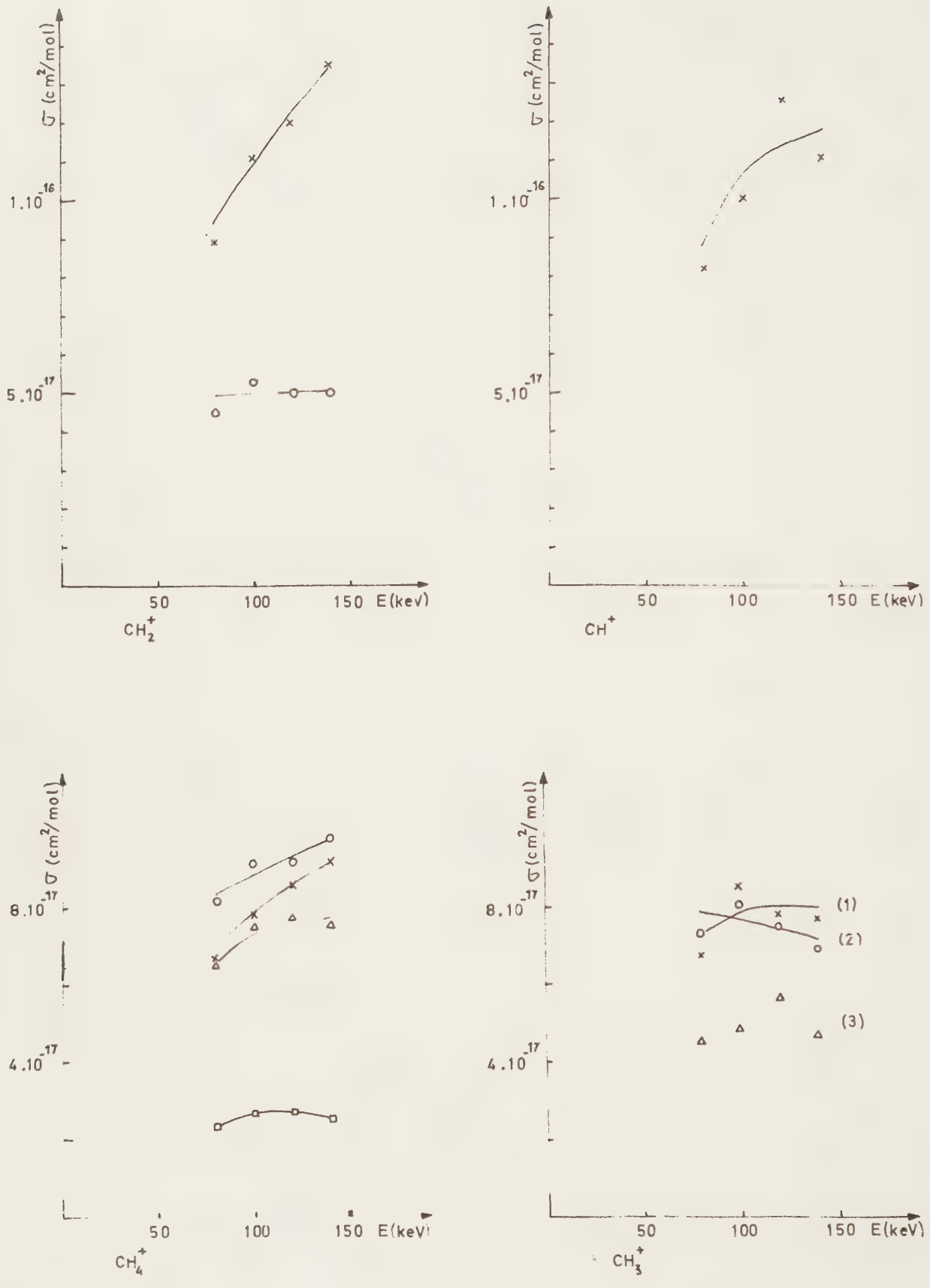


Fig.22. PARTICULES NEUTRES EN COINCIDENCE AVEC DES IONS LOURDS - CIBLE HELIUM - ION PRIMAIRE INDIQUE SOUS CHAQUE GRAPHIQUE - ION SECONDAIRE : □ (4)CH_3^+; △ (3)CH_2^+ ; o (2)CH^+ ; x (1)C^+

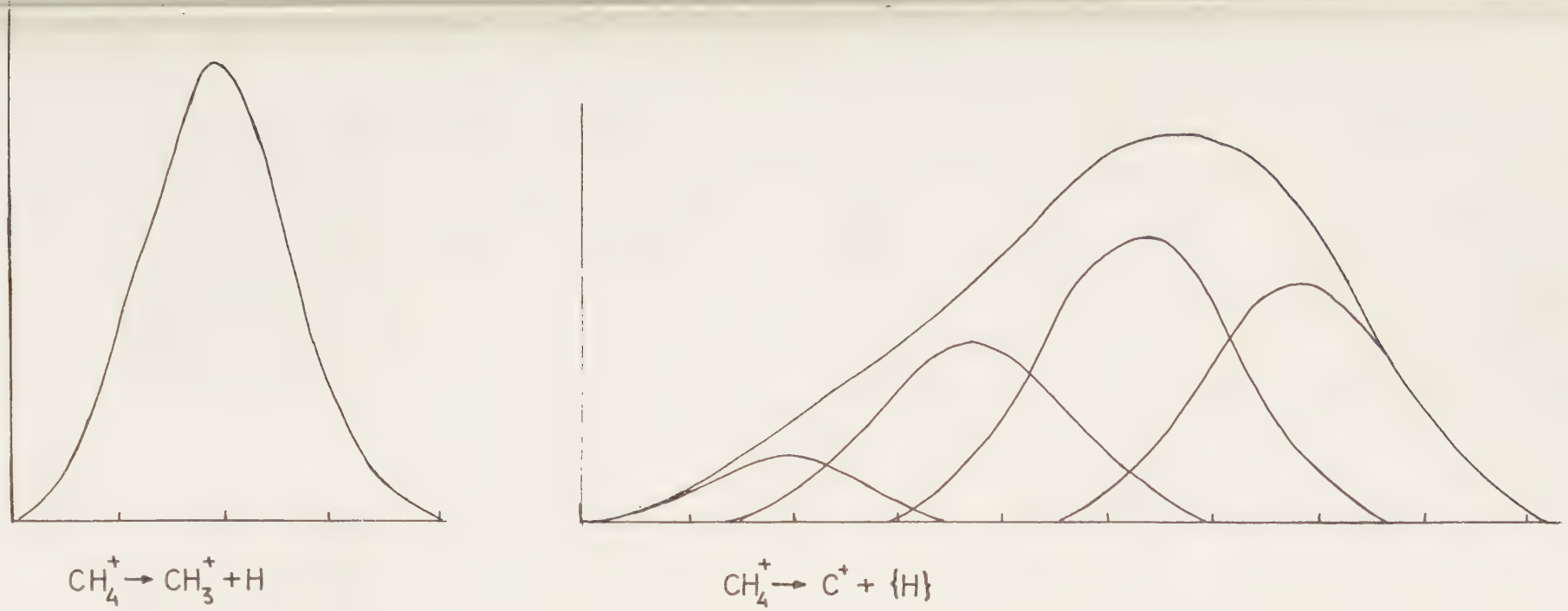


Fig. 23 Division des spectres d'énergie des particules neutres légères en spectres purs

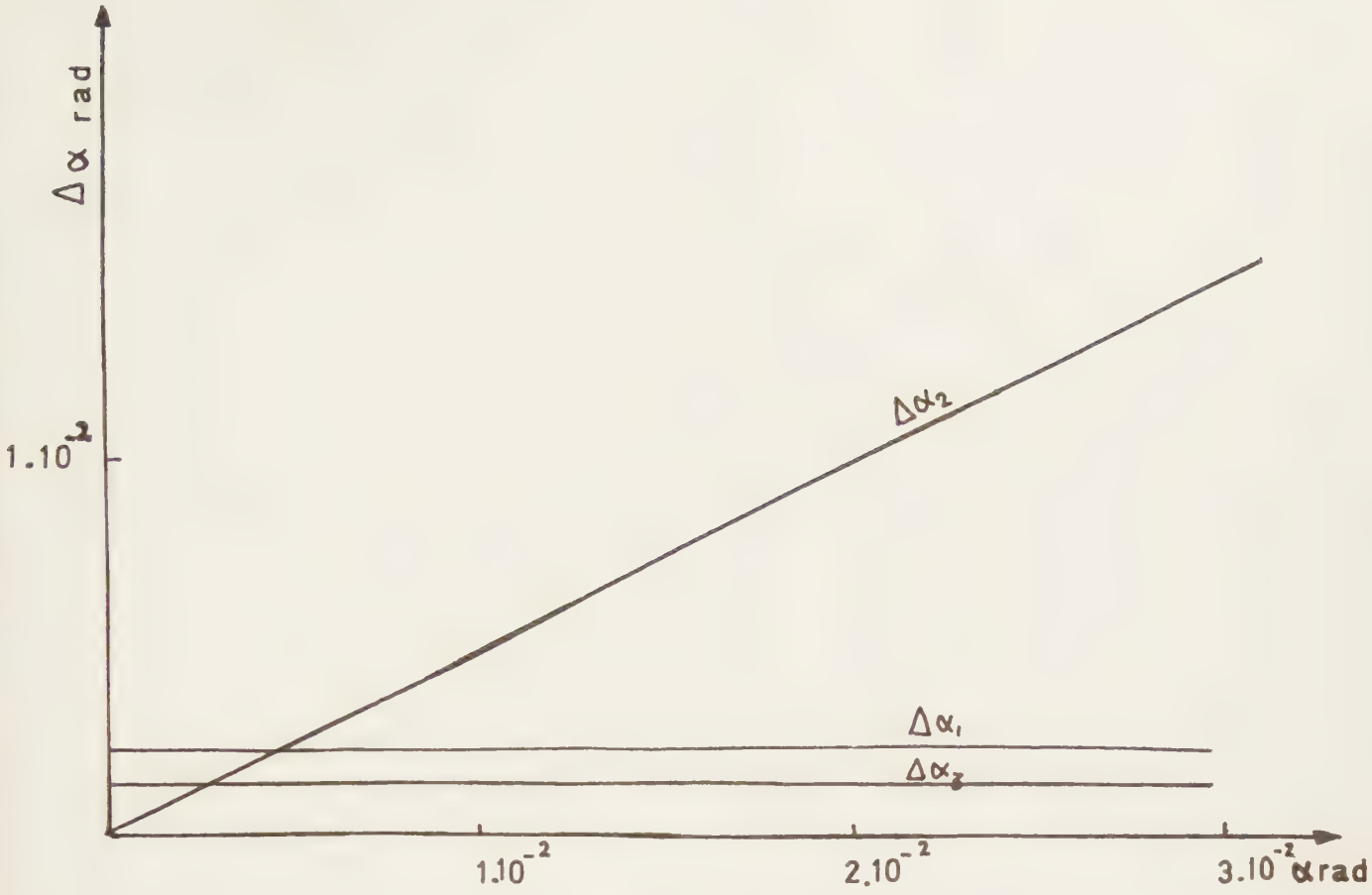
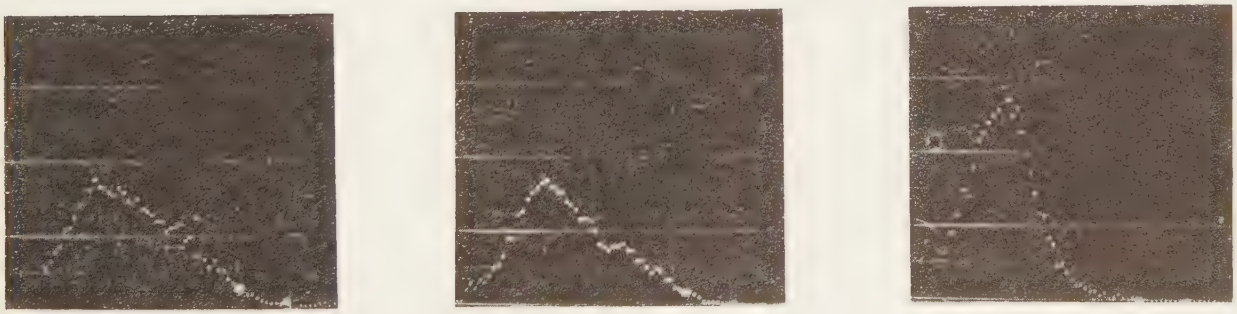


Fig. 24 - Incertitudes sur l'angle de diffusion



θ=0 θ = 7.10⁻³ rad θ = 1,1.10⁻² rad

Fig. **25** - Spectres d'énergie des particules neutres légères pour divers angles d'observation.

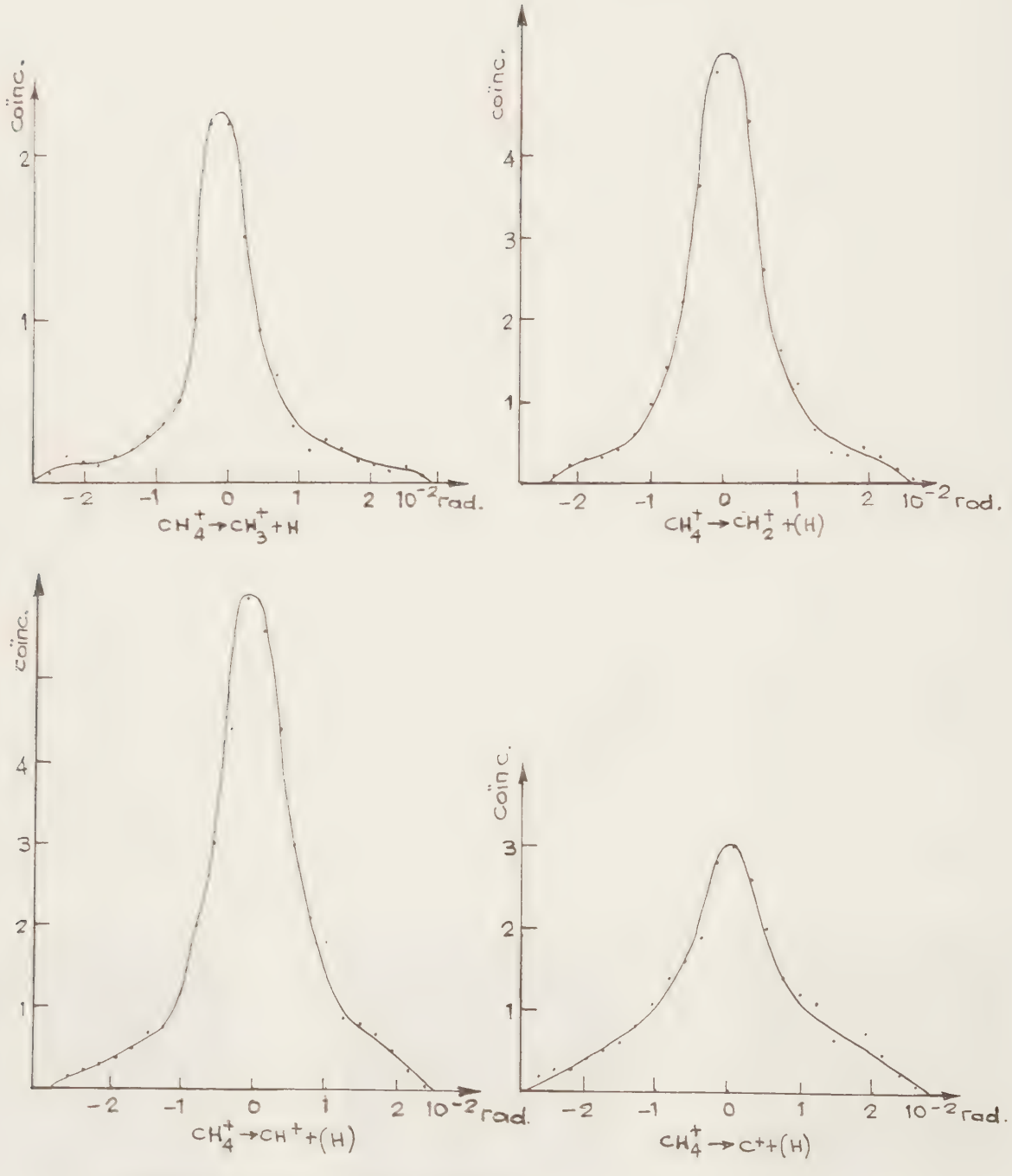


Fig. 20 - DISTRIBUTION ANGULAIRE DES ATOMES D'HYDROGENE

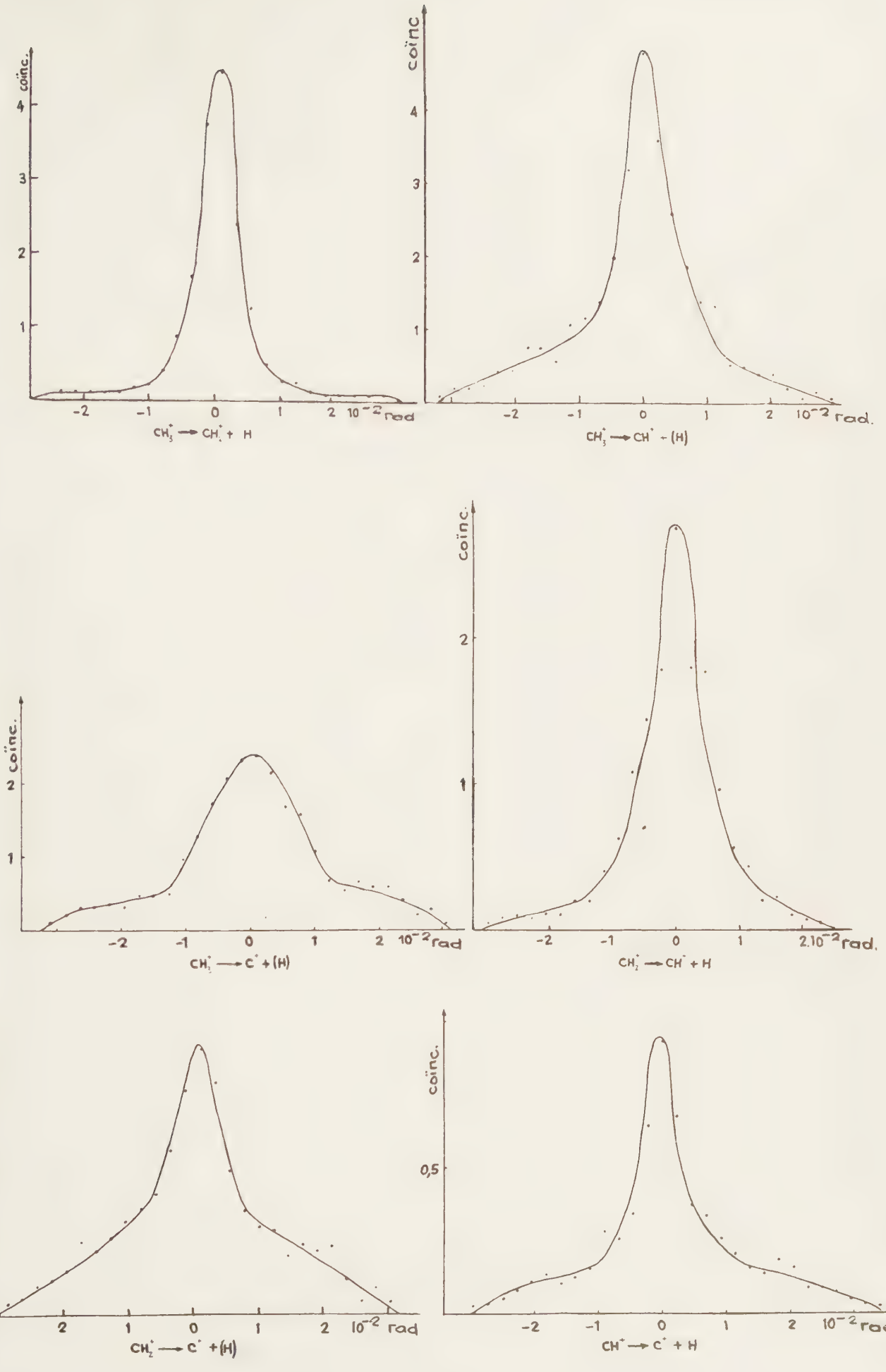


Fig 26 (suite) - DISTRIBUTION ANGULAIRE DES ATOMES D HYDROGENE

Fig. 27_ Mesure du nombre de particules neutres légères

• $CH_4^+ \rightarrow CH_2^+ + \{H\}$ ▫ $CH_3^+ \rightarrow CH^+ + \{H\}$ △ $CH_2^+ \rightarrow C^+ + \{H\}$

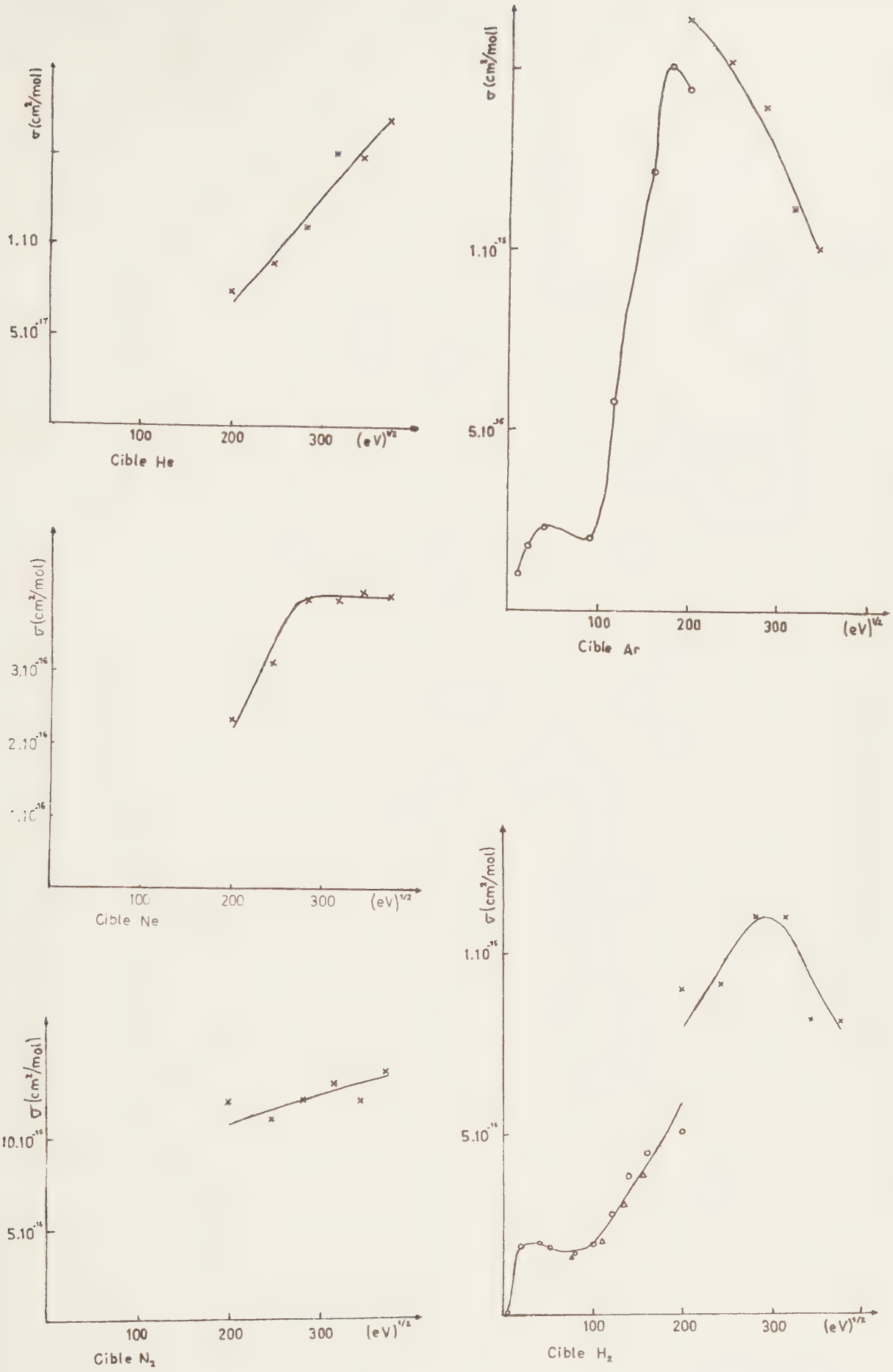


Fig. 28 - ECHANGE DE CHARGE DE C^+

o GILBODY et HASTED Δ SHERWIN x NOS MESURES.

APPENDICE

REVUE DES THEORIES

DE LA DISSOCIATION COLLISIONNELLE

Au cours de la collision, une partie de l'énergie cinétique du projectile est convertie en énergie interne qui peut entraîner la dissociation.

1) Un électron de valence peut être excité jusqu'à un état non lié, ce qui provoque la dissociation de la molécule.

2) Les vibrations des noyaux sont excitées ; si l'énergie de vibration est supérieure à l'énergie de liaison, la molécule se dissocie.

3) D'autres processus peuvent être envisagés : prédissociation induite par collision [1], modèle de l'atome spectateur [2]. Aucun calcul n'a été effectué dans ce cas.

Les expériences peuvent étudier la dissociation d'une molécule immobile sous l'impact de particules rapides ou inversement la dissociation de molécules accélérées frappant une cible immobile. Elles sont identiques au point de vue théorique ; aussi, pour éviter toute confusion, nous appellerons molécule la particule qui se dissocie et particule dissociante, ou particule excitatrice, la particule qui provoque la dissociation ; nous n'emploierons pas les termes de cible et projectile. Pour une vitesse relative suffisante, la collision peut être traitée en utilisant l'approximation de Born. Le modèle est calqué sur celui utilisé pour décrire l'excitation d'un atome par des particules rapides, exposé, par exemple, dans [3]. L'atome étant décrit par une fonction d'onde $\Psi(\underline{r})$, la section efficace de transition d'un état Ψ_i à un état Ψ_f vaut :

$$(1) \qquad \sigma_{fi} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \frac{K_f}{K_i} \int |V_{fi}|^2 \, d\Omega_f$$

$$(2) \qquad V_{fi} = \int e^{-i\underline{K}_f \cdot \underline{\rho}} \, \Psi_f^*(\underline{r}) \, V(\underline{r},\underline{\rho}) \, e^{i\underline{K}_i \cdot \underline{\rho}} \, \Psi_i(\underline{r}) \, d\underline{r} \, d\underline{\rho}$$

Pour simplifier, on écrit (2) sous la forme :

$$(3) \qquad V_{fi} = \int e^{i\underline{K} \cdot \underline{\rho}} \, \Psi_f^*(\underline{r}) \, V(\underline{r},\underline{\rho}) \, \Psi_i(\underline{r}) \, d\underline{r} \, d\underline{\rho}$$

m est la masse réduite du système particule excitatrice - atome ;

$V(\underline{r},\underline{\rho})$ est le potentiel d'interaction entre la particule excitatrice et les électrons atomiques.

Le noyau de l'atome étant choisi comme origine des coordonnées :

$\underline{r}$ désigne l'ensemble des coordonnées des électrons atomiques ;

$\underline{\rho}$ désigne les coordonnées de la particule excitatrice, supposée sans structure ;

$\underline{K}_i$ et $\underline{K}_f$ sont les vecteurs d'onde décrivant le mouvement de la particule excitatrice avant et après la collision ;

$\underline{K} = \underline{K}_i - \underline{K}_f$.

1 - EXCITATION DES MOLECULES DANS L'APPROXIMATION DE BORN. (Fig.1) [4].

Les formules (1) à (3) peuvent être reprises à condition d'y inclure les positions des noyaux, repérées par $\underline{R}$, l'origine étant prise au centre de gravité de la molécule. σ_{fi} s'exprime par la même formule, mais V_{fi} devient :

$$(4) \qquad V_{fi} = \int e^{i\underline{K}.\underline{\rho}} \, \Psi_f^*(\underline{r},\underline{R}) \; V(\underline{r},\underline{R},\underline{\rho}) \; \Psi_i(\underline{r},\underline{R}) \; \underline{dr} \; \underline{dR} \; \underline{d\rho}$$

On obtient une séparation partielle du mouvement des électrons et des noyaux à l'aide de l'approximation de Born-Oppenheimer [5].

La fonction d'onde de la molécule est mise sous la forme :

$$(5) \qquad \Psi(\underline{r},\underline{R}) = \chi(\underline{R}) \; \phi(\underline{r},\underline{R})$$

La condition de base pour que cette simplification soit possible est que $\phi(\underline{r},\underline{R})$ dépende peu de $\underline{R}$.

L'hamiltonien de la molécule peut s'écrire :

$$(6) \qquad H(\underline{r},\underline{R}) = H_e(\underline{r},\underline{R}) + H_n(\underline{R})$$

Cela étant, l'équation de Schrödinger : $H\Psi = \Psi$ se sépare en deux parties

$$(7) \qquad H_e \, \phi(\underline{r},\underline{R}) = U(\underline{R}) \; \phi(\underline{r},\underline{R})$$

$$(8) \qquad \left[H_n(\underline{R}) + U(\underline{R})\right] \chi(\underline{R}) = \mathcal{E} \, \chi(\underline{R})$$

$\chi(\underline{R})$ est la fonction d'onde nucléaire ; $\phi(\underline{r},\underline{R})$ est la fonction d'onde électronique qui dépend paramétriquement de la position des noyaux $\underline{R}$; V traduit l'interaction de la particule excitatrice avec les électrons et les noyaux, il peut se séparer en deux parties :

$$(9) \qquad V(\underline{r},\underline{R},\underline{\rho}) = V_e(\underline{r},\underline{\rho}) + V_n(\underline{R},\underline{\rho})$$

V_{fi} (4) peut s'écrire :

$$(10)\quad V_{fi} = \int e^{i\underline{K}.\underline{\rho}}\ \phi_f^*(\underline{r},\underline{R})\ \chi_f^*(\underline{R})\ \left[V_e(\underline{r},\underline{\rho}) + V_n(\underline{R},\underline{\rho})\right]\ \phi_i(\underline{r},\underline{R})\ \chi_i(\underline{R})\ \underline{dR}\ \underline{dr}\ \underline{d\rho}$$

$$(11)\quad = \int e^{i\underline{K}.\underline{\rho}} \left\{ \int \phi_f^*(\underline{r},\underline{R})\ \phi_i(\underline{r},\underline{R})\underline{dr} \int V_n(\underline{R},\underline{\rho})\ \chi_f^*(\underline{R})\ \chi_i(\underline{R})\ \underline{dR} \right.$$

$$\left. + \int \chi_f^*(\underline{R})\ \chi_i(\underline{R}) \left[\int \phi_f^*(\underline{r},\underline{R})\ V_e(\underline{r},\underline{\rho})\ \phi_i(\underline{r},\underline{R})\ \underline{dr}\right]\underline{dR} \right\}\ \underline{d\rho}$$

$$(12)\quad = \int e^{i\underline{K}.\underline{\rho}} \left\{ I_1(\underline{\rho}) + I_2(\underline{\rho}) \right\}\ \underline{d\rho}$$

Deux cas peuvent se présenter :

a) $\phi_i \neq \phi_f$: il y a un changement dans l'état électronique de la molécule. $I_1(\underline{\rho})$ est nul à cause de l'orthogonalité de ϕ_i et ϕ_f.

Pour le second terme, $I_2(\underline{\rho})$, nous rappelons le fondement de l'approximation de Born-Oppenheimer : $\phi(\underline{r},\underline{R})$ dépend peu de $\underline{R}$. Cela permet de sortir le terme entre crochets de l'intégration sur $\underline{R}$, en le remplaçant par une valeur moyenne $\overline{V_e^{fi}}(\underline{\rho})$. Cela étant, la probabilité de transition est proportionnelle au carré de l'intégrale de recouvrement : $\int \chi_f^*(\underline{R})\ \chi_i(\underline{R})dR$. χ_f et χ_i ne sont pas orthogonales, n'étant pas fonctions propres du même hamiltonien (éq. 8). Le second terme représente les transitions électroniques. Nous allons l'illustrer dans le cas d'une molécule diatomique ; si on néglige la rotation, l'ensemble des coordonnées $\underline{R}$ se réduit à la distance internucléaire R.

La figure 2 représente, d'après Herzberg [6] la valeur de U(R) pour deux états électroniques de la molécule Cl_2.

On a représenté également la fonction d'onde nucléaire de l'état de vibration 0 pour l'état électronique fondamental et quelques-unes des fonctions d'onde nucléaires de l'état excité.

On voit que la probabilité de transition est la plus grande pour les transitions "verticales". On a ainsi établi quantiquement le principe de Frank-Condon d'après lequel les transitions électroniques se font sans changement de géométrie de la molécule.

Si au lieu de partir de l'état vibratoire 0, on part d'un état de vibration élevé, la fonction d'onde nucléaire atteint sa plus grande valeur aux "points tournants" et la transition se fait au voisinage des deux valeurs de R correspondant à ces points tournants.

Les transitions dans les molécules que nous étudions sont plus complexes. Le nombre des états électroniques de l'ion CH^+ est élevé. La figure 3 représente les courbes U(R) calculées par Lorquet et al. [7] ; nous avons fait figurer également les grandeurs D, énergie de liaison, E énergie d'excitation électronique verticale et E^* "énergie excédentaire", dont nous parlerons par la suite.

Bien des dissociations ne se produisent pas par transition directe de l'état fondamental vers un état répulsif, mais par l'intermédiaire d'un état prédissocié. Une discussion plus complète de ces phénomènes est faite par Julienne [8].

Les ions CH_n^+ possèdent, au lieu de courbes d'énergie potentielle, des hypersurfaces se coupant en un grand nombre de points. Il en résulte que l'excitation purement électronique se répartit, par une série de transitions rapides, non radiatives, dans les vibrations des noyaux. Lorsque l'énergie accumulée dans un degré de liberté est suffisante, la particule concernée est éjectée [9].

b) $\phi_i = \phi_f$: l'état électronique de la molécule n'est pas changé. Pour le calcul de $I_2(\underline{\rho})$, l'argument utilisé précédemment permet de remplacer le terme entre crochets par $V_e^{ii}(\underline{\rho})$ qui est pratiquement indépendant de $\underline{R}$. L'intégrale $\int \chi_f^*(\underline{R})\ \chi_i(\underline{R}) \underline{dR}$ est maintenant nulle, car χ_i et χ_f sont fonctions propres du *même* hamiltonien. On a donc :

$$(13) \qquad V_{fi} = \int \chi_f^*(\underline{R})\ e^{i\underline{K}.\underline{\rho}}\ V_n(\underline{R},\underline{\rho})\ \chi_i(\underline{R})\ \underline{dR}\ \underline{d\rho}$$

2 - CALCUL DES SECTIONS EFFICACES DE DISSOCIATION ELECTRONIQUE.

2.1 - Le premier modèle, proposé par Salpeter [10], est plus simple que celui que nous venons d'exposer. Il a été appliqué à la dissociation d'ions H_2^+ dont la vitesse par rapport à la particule dissociante est beaucoup plus grande que la vitesse de l'électron de valence par rapport aux noyaux d'hydrogène. L'électron, de masse M_e, se déplaçant à la même vitesse que l'ion H_2^+, subit à la suite d'une collision avec la particule dissociante un transfert d'impulsion $\underline{P}$. La molécule se dissocie si $P^2/2M_e \geqslant E$, où E est l'énergie d'excitation verticale de l'électron.

Les particules dissociantes étudiées par l'auteur sont des atomes ou des molécules considérés comme deux atomes indépendants.

Les électrons rapides diffusés sous de grands angles ($\theta \gg \theta_o$) par un atome passent tout près du noyau de charge Ze ou d'un des Z électrons de charge - e.

La diffusion est qualifiée d'élastique dans le premier cas et d'inélastique dans le second cas car elle s'accompagne d'une modification de l'énergie de l'électron atomique. Chacune des diffusions étant coulombienne, on a :

$$\sigma_{él}(\theta) = \frac{Z^2 e^4}{E_{cé}^2\ \theta^4} \tag{14}$$

$$\sigma_{in}(\theta) = Z \times \frac{e^4}{E_{cé}^2\ \theta^4} \tag{15}$$

$E_{cé}$ et θ sont l'énergie cinétique et l'angle de diffusion de l'électron mesurés dans le système du laboratoire.

Ces formules sont valables pour des angles θ petits.

Les détails des calculs ainsi que la discussion de l'approximation $\theta_o \ll \theta \ll 1$ peuvent être trouvés par exemple dans [11].

La section efficace de dissociation vaut :

$$\sigma = \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} \sigma(\theta)\ 2\pi\ \sin\theta\ d\theta \tag{16}$$

$$\theta_{min} = \left(\frac{2E}{Me\ v^2}\right)^{1/2} \tag{17}$$

$\sigma(\theta)$ étant faible aux grands angles, on peut remplacer θ_{max} par l'infini. L'auteur trouve finalement :

$$\sigma = 3670\ \pi (g_1 Z + g_2 Z^2)/E_c\ E \tag{18}$$

E_c est l'énergie cinétique de l'ion H_2^+ ($E_c = 3670\ E_{ce}$) ;
g_1 et g_2 sont deux facteurs tenant compte de l'effet d'écran et des liaisons des électrons ; en effet, le modèle des collisions binaires, même aux grands angles, n'est pas complètement justifié.

2.2 - En fait, l'ion H_2^+ de départ n'est pas à l'état de vibration 0 mais à un certain état ν ; la section efficace calculée par Salpeter dépend de l'énergie d'excitation E, et donc de la distance internucléaire R.

Berkner et al. [12] reprennent les calculs de Salpeter en faisant la moyenne sur l'état de vibration ν.

$$\sigma(\nu) = \int |\chi_\nu(R)|^2 \ \sigma(R) \ R^2 \ dR \tag{19}$$

χ_ν étant normalisé par $\int |\chi_\nu|^2 \ R^2 \ dR = 1$.

La répartition $N(\nu)$ des ions H_2^+ sur les différents niveaux de vibration dépend de la source qui les a produits. Toutefois elle est à peu près constante lorsque l'on utilise une source à bombardement électronique avec des électrons d'énergie supérieure à 25 eV. Mc Gowan et Kerwin [13] ont calculé cette répartition en utilisant les facteurs de Franck-Condon pour l'ionisation de H_2.

A partir de $N(\nu)$, on peut calculer la section efficace moyenne :

$$\sigma = \frac{\sum_\nu N(\nu) \ \sigma(\nu)}{\sum_\nu N(\nu)} \tag{20}$$

2.3 - Le modèle que nous avons décrit en 1) a été utilisé pour étudier la dissociation d'ions H_2^+ sous l'impact d'électrons (Kerner [14], Ivash [15], Peek [16], Peek et Green [17]), de protons (Bates et Holt [18]), d'ions C^{n+} (Alsmiller [19]) et la dissociation d'ions H_2^+ frappant une cible (Peek [20], Peek , Green et Weihofen [21], Peek et Green [22]). Dans les 3 derniers cas, la structure de la particule dissociante est prise en considération. La vitesse de l'électron de valence par rapport à la molécule n'est plus négligée puisqu'elle est reliée à ϕ_i et ϕ_f.

Dans le cas où la molécule se dissocie, la valeur de l'énergie $\frac{1}{2}$ est située au-dessus de l'asymptote de l'état ϕ_f (c'est le cas de la figure 2).

La section efficace σ_{fi} représente la transition pour une orientation de la molécule par rapport à $\underline{K}_i$ et pour deux états de vibration χ_i et χ_f donnés.

La dissociation sur le principe de Franck-Condon nous a appris que les niveaux χ_f dont la contribution est importante sont déterminés par la donnée de χ_i.

On obtiendra donc la section efficace en faisant la moyenne de σ_{fi} sur toutes les orientations moléculaires possibles et sur l'ensemble des niveaux de vibration χ_i, à condition de connaître leur répartition $N(\nu)$.

2.4 - La méthode peut être étendue vers des énergies un peu plus basses en remplaçant l'approximation de Born par une méthode semi-classique due à Gryzinski [23]. Alsmiller [24] trouve entre les deux méthodes une différence appréciable lorsque la particule dissociante est un électron, négligeable lorsque c'est un proton.

2.5 - Pour des molécules complexes, la méthode utilisant les fonctions d'onde est inapplicable. La méthode de Salpeter peut donner des renseignements utiles mais elle n'est valable que pour les grandes vitesses, celles d'atomes d'hydrogène d'énergie supérieure à 1 MeV.

Renonçant à calculer la valeur de la section efficace de dissociation, on peut chercher dans quel domaine d'énergie telle réaction sera prépondérante à l'aide d'une méthode semi-empirique.

L'excitation électronique d'une molécule doit présenter certaines analogies avec des réactions entre atomes telles que l'échange de charge ; on peut appliquer une règle semblable au "critère adiabatique" de Massey : la section efficace d'une réaction nécessitant une énergie E sera maximale pour une vitesse v_{max} telle que $(aE/hv_{max}) \approx 1$.

La notion du "critère adiabatique" a été développée pour les collisions atomiques ; on a pu voir que le paramètre adiabatique a dépendait du type de collision [25]. Afin de déterminer la valeur du paramètre adiabatique pour les collisions moléculaires dissociatives, nous nous sommes référés aux travaux de Peek [20] qui a calculé, entre autres, la section efficace d'excitation de l'ion H_2^+ depuis l'état $1s\ \sigma_g\ (v=0)$ jusqu'à l'état répulsif $2p\ \pi_u$. L'énergie d'excitation vaut 12,5 eV. A l'aide des courbes de variation de la section efficace en fonction de la vitesse, on peut déterminer la valeur de a : respectivement 4 Å, 8 Å, 3 Å pour des collisions avec des protons ou des noyaux nus, des électrons et des atomes d'hydrogène.

En adoptant la valeur a = 4 Å, on peut déterminer l'ordre de grandeur de v_{max} si on connaît l'énergie d'excitation E.

Les courbes d'énergie potentielle calculées par Lorquet et al. permettent la détermination de l'énergie E nécessaire pour l'excitation de l'ion CH^+.

Pour les ions complexes, on peut prendre comme indication de l'énergie d'excitation l'énergie de liaison indiquée dans les tableaux I à IV.

Avec toutes ces hypothèses, on trouve :

$V_{max} < 40$ keV pour $CH_4^+ \longrightarrow CH_3^+$

$V_{max} \sim 100$ keV pour $CH_3^+ \longrightarrow CH_2^+$; $CH_2^+ \longrightarrow CH^+$

$V_{max} > 140$ keV pour les autres réactions.

3 - CALCULS DE SECTIONS EFFICACES DE DISSOCIATION VIBRATIONNELLE.

3.1 - Salpeter [10] utilise le même modèle que pour la dissociation électronique : un noyau de la molécule subit, à la suite d'une collision avec la particule dissociante, un transfert d'impulsion P ; la dissociation intervient si $P^2/2M_1 \geq D$. M_1 est la masse du noyau diffusé, D est l'énergie de dissociation. L'effet d'écran étant négligeable pour la diffusion de protons par un atome, la section efficace de dissociation vaut :

$$\sigma = \frac{4\pi(Z + Z^2)\ e^4}{E_c\ D} \qquad (21)$$

Cette formule ne tient compte que des molécules initialement dans l'état de vibration 0 ; si elles sont dans un autre état, il faut, comme le signalent Berkner et al. [12], remplacer D par D_ν pour obtenir $\sigma(\nu)$. On peut ensuite faire la moyenne sur la répartition $N(\nu)$.

Par une approche différente, Bates et Holt [18] tiennent également compte de la vitesse initiale des noyaux pour étudier la dissociation de H_2^+ par des protons.

3.2 - Gerasimenko et Oksyuk [26] utilisent le formalisme général de l'approximation de Born (formule 13) pour le calcul de la dissociation vibrationnelle (figure 4).

Le spectre des états électroniques ϕ_f est discret, par contre le spectre des états nucléaires dissociatifs χ_f est continu et seule a un sens physique la transition vers un état χ_f dont l'énergie $\mathcal{E}$ est définie dans un intervalle $d\mathcal{E}$ |13| s'écrit alors :

$$dV_{fi} = \int \chi_f^*(\underline{R})\ e^{i\underline{K}.\underline{\rho}}\ V_n(\underline{R},\underline{\rho})\ \chi_i(\underline{R})\ \underline{dR}\ \underline{d\rho}\ (d\mathcal{E})^{1/2} \qquad (22)$$

Il lui correspond un $d\sigma_{fi}$ de la forme :

$$(23) \qquad d\sigma_{fi} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \frac{K_f}{K_i} \int |dV_{fi}|^2 \, d\Omega_f = A\, f\,(\mathscr{E})\, d\mathscr{E}$$

La section efficace de dissociation s'obtient en intégrant entre $\mathscr{E} = 0$ et $\mathscr{E} = \mathscr{E}_{max}$, $\mathscr{E}_{max}$ étant la valeur maximale de l'énergie transférée au cours de la collision.

3.3 - Les auteurs utilisent également une autre méthode : "l'approximation soudaine" avec collisions binaires, valable pour des énergies plus basses et basée sur le mécanisme suivant :

1) La particule dissociante communique à un des atomes de la molécule, de masse M_1, une impulsion $\hbar\underline{K}$, calculable à partir du potentiel d'interaction particule-atome frappé et du paramètre d'impact.

2) La molécule se comporte ensuite comme un système isolé. Le mouvement relatif dans un repère lié au centre de masse est représenté par une "particule fictive" de masse μ (masse réduite moléculaire). La particule fictive est initialement dans un état représenté par la fonction d'onde $\chi_i(\underline{R})$. A la suite du transfert d'impulsion $\hbar\underline{K}\ \mu/M_1 = \hbar\underline{K'}$, la fonction d'onde devient $\chi_i(\underline{R})\ e^{i\ \mu/M_1\ \underline{K}.\underline{R}}$ et n'est plus fonction propre de l'hamiltonien nucléaire. La transition de cette fonction d'onde vers une fonction propre $\chi_f(\underline{R})$ se fait avec la probabilité :

$$(24) \qquad dV'_{fi} = \int \chi_f^*(\underline{R})\ e^{i\ \mu/M_1\ \underline{K}.\underline{R}}\ \chi_i(\underline{R})\ \underline{dR}\ (d\mathscr{E})^{1/2}$$

(dans le cas où χ_f appartient au continuum).

La probabilité de transition depuis l'état i vers n'importe lequel des états du continuum vaut :

$$(25) \qquad W(\underline{K}) = \int_{\mathscr{E}=0}^{\mathscr{E}_{max}} |dV'_{fi}|^2$$

(l'origine des $\mathscr{E}$ étant prise à l'asymptote de la courbe U(R)).

La section efficace de dissociation est alors :

$$(26) \qquad \sigma = \int_{K_{min}}^{K_{max}} \sigma(\underline{K})\ W(\underline{K})\ \underline{dK}$$

Ici $\sigma(\underline{K})$ est la section efficace de transfert de moment $\hbar\underline{K}$ au noyau considéré.

Le modèle de Salpeter revient à prendre :

$$(27)\qquad \begin{aligned} W(K) &= 1 \quad \text{pour} \quad \frac{\hbar^2K^2}{2M_1} \geqslant D \\ W(K) &= 0 \quad \text{pour} \quad \frac{\hbar^2K^2}{2M_1} < D \end{aligned}$$

Il serait d'ailleurs préférable de prendre comme limite $\hbar^2K'^2/2\mu = D$ au lieu de $\hbar^2K^2/2M_1 = D$, l'énergie acquise dans le système du centre de masse de la molécule étant seule utilisable pour provoquer la dissociation.

Le W(K) calculé d'après la formule (25) diffère assez peu d'une fonction échelon avec comme valeur limite $\hbar^2K'^2/2\mu = D$.

3.4 - Sans entrer dans le détail des calculs, nous allons montrer les liens entre les différentes approximations.

1) L'approximation de Born se ramène à l'approximation soudaine si le potentiel d'interaction entre la particule dissociante et chaque noyau de la molécule est coulombien.

En effet, [22] s'écrit alors :

$$(28)\qquad dV_{fi} = \sum_{\text{noyaux}} \int \chi_f^*(\underline{R})\, e^{i\underline{K}.\underline{\rho}}\, \frac{e}{\left|\underline{\rho} - \frac{\mu}{M_1}\underline{R}\right|}\, \chi_i(\underline{R})\, \underline{dR}\, \underline{d\rho}\, (d\underline{\xi})^{1/2}$$

La formule de Bethe :

$$(29)\qquad \int e^{i\underline{K}.\underline{\rho}}\, \frac{1}{\left|\underline{\rho} - \frac{\mu}{M_1}\underline{R}\right|}\, \underline{d\rho} = \frac{4\pi}{K^2}\, e^{i\underline{K}.\mu/M_1\,\underline{R}}$$

conduit à :

$$(30)\qquad dV_{fi} = \frac{4\pi}{K^2}\, dV'_{fi}$$

Le facteur $4\pi/K^2$ ainsi que les facteurs de la formule (23) jouent le rôle du $\sigma(\underline{K})$ de la formule (26).

2) On peut montrer, sans effectuer des calculs rigoureux, que le $W(\underline{K})$ de

l'approximation soudaine est proche d'une fonction échelon, tout au moins pour les transitions à partir de l'état de vibration fondamental. En effet :

a) $$\frac{\hbar^2 K'^2}{2\mu} > D$$

Au voisinage de l'abscisse R_o pour laquelle χ_i prend des valeurs notables, une fonction d'onde représentant un état dissociatif χ_f d'énergie est voisine, dans l'approximation B.K.W., de la fonction $A.e^{i\underline{K}''.\underline{R}}$ avec $h^2K''^2/2\mu = \mathcal{E} - U(R_o) > D$. L'élément de transition (15) peut s'écrire :

$$(31) \qquad dV'_{fi} = \int A\, e^{-i\underline{K}''.\underline{R}}\, e^{i\underline{K}'.\underline{R}}\, \chi_i(\underline{R})\, \underline{dR}$$

Il n'a de valeur notable que pour $\underline{K}'' \simeq \underline{K}'$.

Des deux propositions :

i) la probabilité de transition n'a de valeur notable que pour les états χ_f définis par $K'' \simeq K'$.

ii) la probabilité de transition vers n'importe quel état χ_f vaut 1, on déduit que le système évolue vers un état défini par $K'' \simeq K'$ avec une probabilité 1.

On a alors $W(K) = 1$.

b) $$\frac{\hbar^2 K'^2}{2\mu} < D$$

La probabilité de transition vers un état dissociatif χ_f est encore donnée par la formule (31) mais, par suite de l'inégalité $\hbar^2K'^2/2\mu < D < \hbar^2K''^2/2\mu$, on a $K' \neq K''$, et dV'_{fi} est très faible. Les transitions se font vers des états liés χ_f dont les fonctions d'onde ne peuvent pas se mettre sous la forme simple $A\, e^{i\underline{K}''.\underline{R}}$.

On a ici : $W(K) = 0$.

3.5 - Pour les faibles vitesses, on peut se demander si l'approximation de collision binaire est valable (la collision est considérée comme binaire si le paramètre d'impact ρ_i est beaucoup plus faible que la distance internucléaire R_o).

L'approximation soudaine est valable quand $\tau \ll T$, $\tau \ll t$.

$\tau = \rho_i/v$ est le temps de collision ;
$T = \hbar/D$ est un temps caractéristique lié à la transition moléculaire.
$t = \rho_i/v_i$ est le temps mis par les fragments pour parcourir la distance ρ_i, v_i étant la vitesse relative des noyaux.

Dans le cas de la dissociation de molécules H_2 par des particules de charge Ze, les conditions des deux approximations sont remplies pour des vitesses $v \gg 0{,}1\ Ze^2/\hbar$ alors que l'approximation de Born est valable pour $v \gg Ze^2/\hbar$.

Etudiant la dissociation d'ions H_2^+ de basse énergie ($E_c \sim 10$ keV), par collision sur des atomes de gaz rares, Green [27] calcule les vitesses v_1 et v_2 qui permettent d'utiliser respectivement l'approximation soudaine et l'approximation de collision binaire.

La particule dissociante n'étant pas un noyau nu, il faut remplacer le numéro atomique Z par la charge effective Z_T.

Z_T peut être calculé, pour un K donné, à partir du numéro atomique et de la densité électronique de l'atome [28].

Les vitesses critiques sont les suivantes :

$$v_1 = (Z_T\ e^2/\hbar)^{1/2}\ (D_\nu/M_1)^{1/4} \qquad (32)$$

$$v_2 = (Z_T\ e^2/R_o)\ (D_\nu\ M_1)^{1/2} \qquad (33)$$

M_1 désigne, comme précédemment, la masse du noyau de la molécule qui a subi un transfert de moment ; D_ν représente l'énergie de dissociation à partir du niveau vibrationnel ν.

Les résultats obtenus sont les suivants (en unités atomiques) :

Cible	*He*	*Ne*	*Ar*	*Xe*
v_1 ($\nu = 0$)	0,12	0,27	0,36	0,61
v_2 ($\nu = 0$)	0,08	0,38	0,68	2,03
v_1 ($\nu = 17$)	0,02	0,04	0,06	0,10
v_2 ($\nu = 17$)	0,10	0,29	0,59	0,27

La vitesse d'ions H_2^+ de 10 keV (ou d'ions CH_4^+ de 80 keV) est de 0,45 u.a.

L'hélium est le seul gaz rare permettant de faire les approximations citées ; vraisemblablement, l'hydrogène le permet aussi.

Dans le domaine de validité de ces approximations, la section efficace varie en $1/v^2$; le maximum est donc atteint pour de basses énergies.

3.6 - D'autres approximations ont été utilisées dans ce domaine par Bauer [29] : il calcule les sections efficaces de dissociation dans un modèle unidimensionnel en utilisant d'une part l'approximation de Born, d'autre part deux autres méthodes valables aux basses énergies. Il trouve entre les sections efficaces "exactes" et la section efficace de Born un rapport qui dépend de l'énergie, tendant vers 1 pour les hautes énergies. Il admet que la correction est la même dans le modèle tridimensionnel.

Avec ces hypothèses, il trouve que la section efficace de dissociation vibrationnelle de molécules d'hydrogène par des protons est maximale pour des énergies des protons de l'ordre du keV. Les ions hydrocarbonés de même vitesse ont une énergie de l'ordre de 10 keV. Les dissociations vibrationnelles sont probablement importantes dans ce domaine d'énergie.

3.7 - En résumé, les dissociations des ions hydrocarbonés font intervenir des mécanismes électroniques ou vibrationnels. Les réactions fortement endothermiques comme $CH_4^+ \longrightarrow C^+ + \ldots$ et $CH_3^+ \longrightarrow C^+ + \ldots$, improbables suivant un processus électronique, font principalement intervenir des mécanismes vibrationnels.

4 - ENERGIE CINETIQUE EMPORTEE PAR LES FRAGMENTS.

4.1 - Dissociation électronique.

L'énergie interne E acquise par une molécule diatomique au cours d'une collision se répartit entre l'énergie de dissociation D, l'énergie d'excitation des fragments E_e et "l'énergie excédentaire" E^* qui se convertit ultérieurement en énergie cinétique : $E = D + E_e + E^*$.

Si la molécule possède un assez grand nombre d'atomes, la multiplicité des croisements entre niveaux électroniques fait que l'énergie excédentaire se transforme rapidement en énergie de vibration. Rosenstock et al. [8] ont formulé la théorie du "quasi-équilibre" selon laquelle l'énergie excédentaire se répartit

de façon aléatoire entre les différents degrés de vibration et de rotation, une dissociation se produisant quand l'énergie accumulée dans un degré de liberté est supérieure à l'énergie de liaison D.

En appliquant cette théorie, Haney et Franklin [30], Taubert [31], Klots [32] ont calculé l'énergie cinétique de translation emportée par les fragments. Le modèle utilisé est le suivant :

Les coordonnées internes de l'ion moléculaire étant au nombre de N (degrés de liberté de vibration), on particularise l'une d'elles, appelée coordonnée de réaction : c'est la distance entre les deux fragments qui apparaîtront après une dissociation.

On a : $$E^* = \varepsilon_V + \varepsilon$$

ε_V est l'énergie de vibration distribuée entre les N - 1 oscillateurs ; ε est l'énergie cinétique de translation des fragments.

La probabilité $P(E^*,\varepsilon)$ d'observer une énergie ε dans la coordonnée de réaction est liée à la probabilité pour que l'énergie $E^* - \varepsilon$ soit répartie entre les N - 1 oscillateurs restants.

En utilisant la statistique classique, on trouve :

$$\overline{\varepsilon} = \int_0^{E^*} \varepsilon \, P(E^*, \varepsilon) \, d\varepsilon = \frac{E^*}{N}$$

En consultant les articles de référence, on pourra voir que N doit être remplacé par un "nombre effectif" voisin de N/2 et que l'énergie d'activation doit être prise en considération.

De tout cela se dégage le fait que l'énergie cinétique des fragments issus de molécules diatomiques se situe dans la gamme 1 eV - 10 eV.

Les molécules CH_n^+ sont un peu trop simples pour que leur soit appliquée avec succès la théorie du quasi-équilibre. Qualitativement, on peut néanmoins escompter que l'énergie cinétique moyenne des fragments est d'autant plus faible que la molécule initiale est plus complexe.

Un autre phénomène se produit quand le processus de dissociation est le suivant : $CH_n^+ \longrightarrow CH_n^{++} + e \longrightarrow CH_{n-1}^+ + H^+$.

A partir d'une certaine distance R_1 entre les fragments, les forces de type chimique deviennent négligeables devant la force de répulsion coulombienne

e^2/R_1^2. L'énergie cinétique libérée est alors égale à e^2/R_1 et on constate qu'elle ne dépend pas de la complexité de l'ion [8] [33].

4.2.- Dissociation vibrationnelle.

Les modèles de Salpeter et de l'approximation soudaine se prêtent bien à l'étude de l'énergie cinétique des fragments. Par un changement de variable approprié, (26) peut être mis sous la forme :

$$\sigma = \int_{E^*=0}^{E^*_{max}} \sigma(E^*)\, W(E^*)\, dE^* \qquad (34)$$

$E^* = (\hbar^2 K'^2/2\mu) - D$ est l'énergie excédentaire ;

$\sigma(E^*)$ étant une fonction rapidement décroissante et $W(E^*)$ étant voisine d'une fonction échelon, l'énergie excédentaire de la plupart des réactions est faible ; il en est de même de l'énergie cinétique moyenne emportée par les fragments : $\overline{\varepsilon} \simeq 2E^*/N$.

BIBLIOGRAPHIE

Cette bibliographie a été établie à part ; nous avons indiqué entre parenthèses les numéros de références d'articles déjà cités dans la partie principale de la thèse.

[1] H. YAMAOKA, P. DONG, J. DURUP, J. Chem. Phys., 51, n° 8, 3465, (1969).

[2] M.H. CHENG, M. CHIANG, E.A. GISLASON, B.H. MAHAN, C.W. TSOO, A.S. WERNER, J. Chem. Phys., 52, n° 11, 5518, (1970).

[3] E.W. Mc DANIELL, Collision phenomena in ionized gazes, Wiley, page 303.

[4] J.D. CRAGGS, H.S.W. MASSEY dans Handbuch der Physik, S. Flügge ed., vol. 37, page 332.

[5] M. BORN, J. OPPENHEIMER, Ann. Physik, 84, 457, (1927).

[6] G. HERZBERG, Spectra of diatomic molecules, Van Nostrand, page 392.

[7] A.J. LORQUET, J.C. LORQUET, J. MOMIGNY, H. WANKENNE, J. de Chim. Phys., n° spécial, 20ème réunion annuelle (1969), page 64.

[8] A. JULIENNE, Thèse, Paris, à paraître (réf. 43).

[9] H.M. ROSENSTOCK, M.B. WALLENSTEIN, A.L. WAHRHAFTIG, H. EYRING, Proc. Nat. Acad. Sc., US, 38, 667, (1952).

[10] E.E. SALPETER, Proc. Phys. Soc., A63, 1295, (1950).

[11] L. LANDAU, E. LIFSCHITZ, Mécanique quantique.

[12] K.H. BERKNER, S.N. KAPLAN, R.V. PYLE, J.W. STEARNS, Phys. Rev., 146, 9, (1966).

[13] J.W. Mc GOWAN et L. KERWIN, Canad. J. Phys., 42, 972, (1964).

[14] E.H. KERNER, Phys. Rev., 92, 1441, (1953).

[15] E.V. IVASH, Phys. Rev., 112, 155, (1958).

[16] J.M. PEEK, Phys. Rev., 134A, 877, (1964).

[17] J.M. PEEK, T.A. GREEN, 183, 202, (1969).

[18] D.R. BATES, A.R. HOLT, Proc. Phys. Soc., 85, 691, (1965).

[19] R.G. ALSMILLER Jr, Rep. O.R.N.L. 2766.

[20] J.M. PEEK, Phys. Rev., 140, n° 1A , 11, (1965).

[21] J.M. PEEK, T.A. GREEN, WEIHOFEN, Phys. Rev., 160, n° 1, 117, (1967).

[22] J.M. PEEK, T.A. GREEN, 183, n° 1, 166, (1969)

[23] M. GRYZINSKI, Phys. Rev., 113, 2, (1959).

[24] R.G. ALSMILLER Jr., Rep. O.R.N.L. 3232

[25] J.B. HASTED et A.R. LEE, Proc. Phys. Soc., 79, 702, (1962) (Réf. 46).

[26] V.I. GERASIMENKO et Yu.D. OKSYUK, Sov. Phys., J.E.T.P., 21, n° 2, 333, (1965).

[27] T.A. GREEN, Phys. Rev., 1A, 1416, (1970).

[28] N.F. MOTT et H.S.W. MASSEY, The theory of atomic collisions (Réf. 48).

[29] E. BAUER, Phys. Rev., 84, n° 2, 315, (1951).

[30] M.A. HANEY et J.L. FRANKLIN, J. Chem. Phys., 48, n° 9, 4093, (1968).

[31] R. TAUBERT, Z. Naturforschung, 19A, 484, 911, (1964).

[32] C.E. KLOTS, J. Chem. Phys., 41, n° 1, 117, (1964).

[33] J. GUIDINI, A. JULIENNE, M. ROUSSEL, F.P.G. VALCKX, IIIe Colloque National sur la Physique des Collisions Atomiques et Electroniques, Toulouse, avril 1969, (Réf. 13).

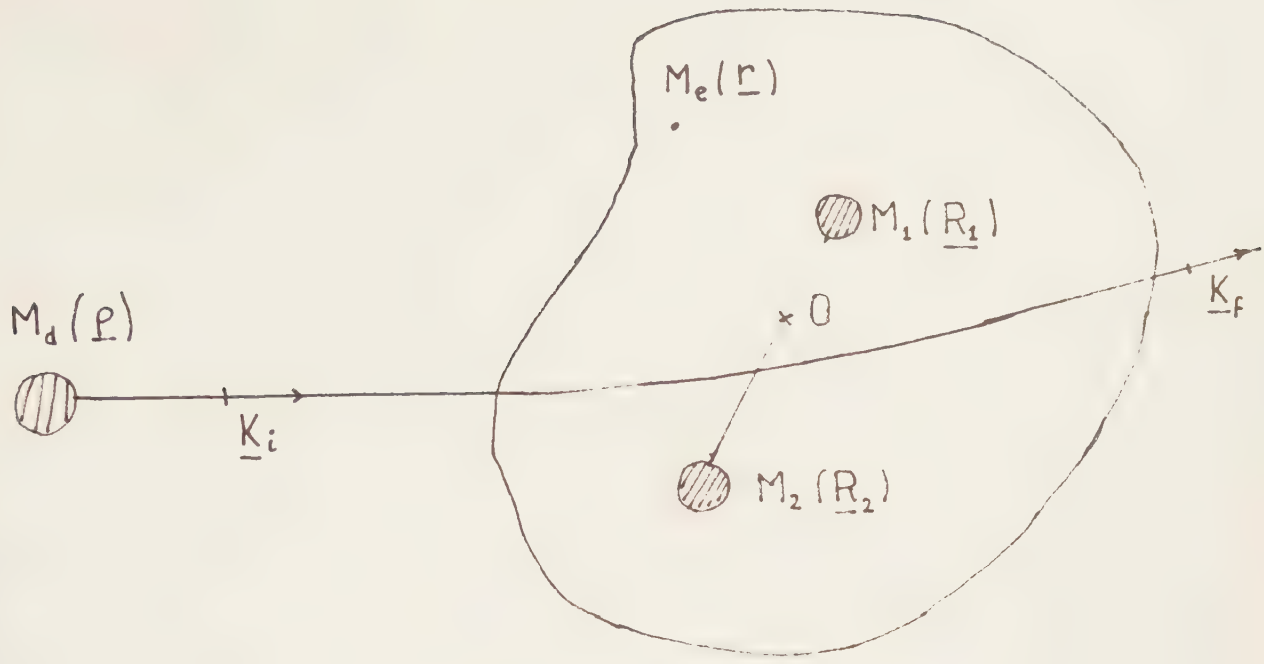


Fig 1 Collision entre une particule et une molécule

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{M_d} + \frac{1}{M_1 + M_2} \qquad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$$

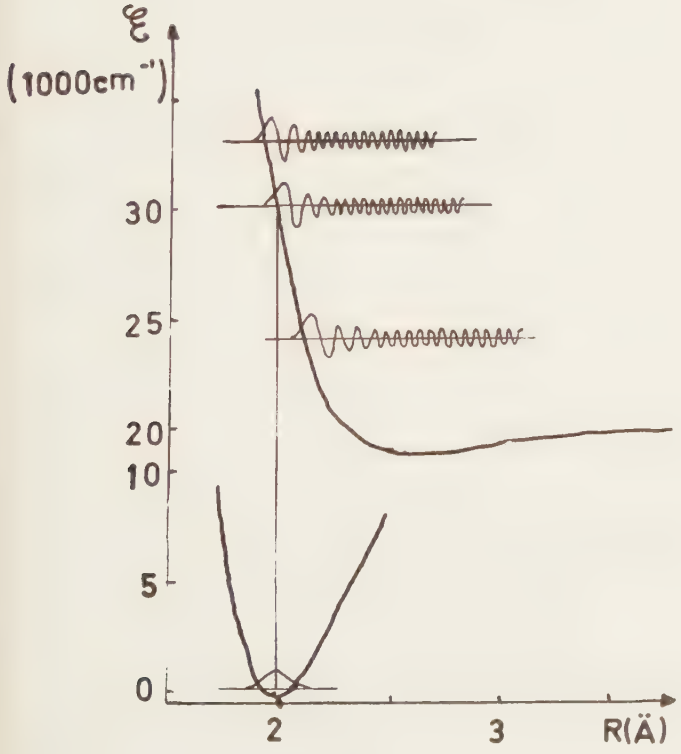


Fig. 2 fonctions d'onde de Cl_2^-

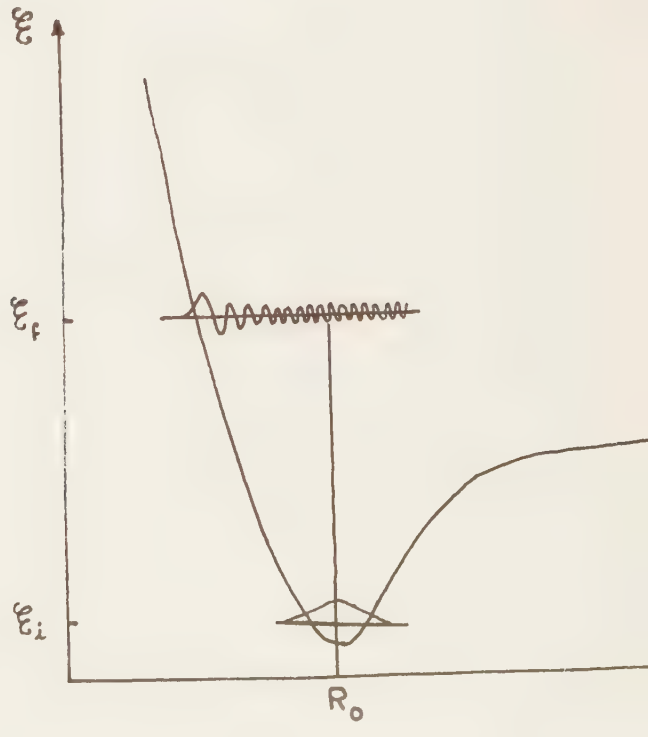


Fig. 4 dissociation vibrationnelle

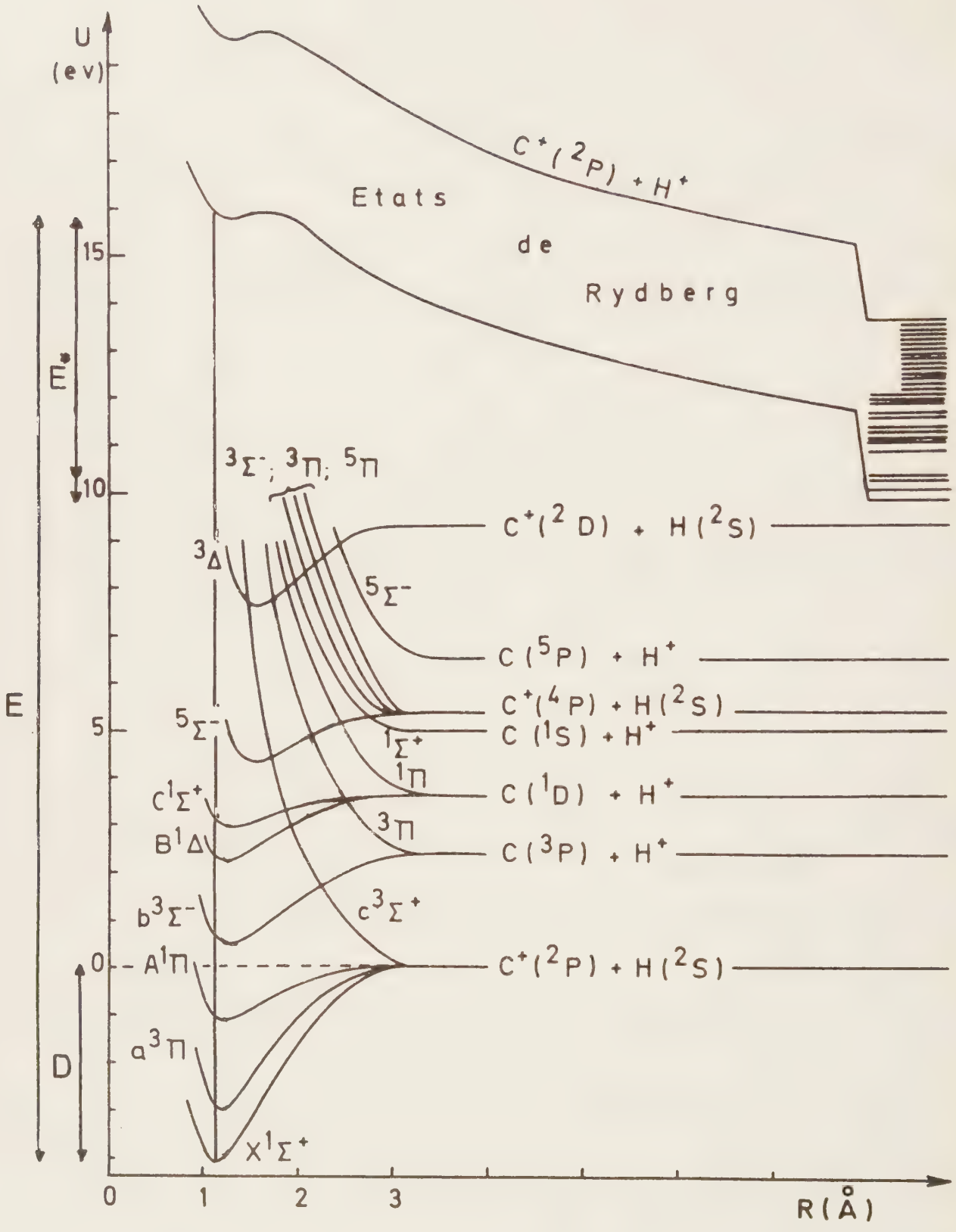


Fig.3.Courbes d'énergie potentielle de l'ion CH^+

V U :

Le Président de la Thèse

H. LE MOAL

V U :

Le Directeur de Thèse

J. GUIDINI

VU et APPROUVE

RENNES, le 23 Février 1971
Le Directeur de l'U.E.R.
"Structure et Propriétés de la Matière"

D. GRANDJEAN

VU ET PERMIS D'IMPRIMER N° 66 A

RENNES, le 10 Mars 1971

Le Président de l'Université de RENNES,

C. CHAMPAUD.